

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

NATCHO VASILEFF

PREMIÈRE THÈSE :

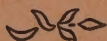
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES PRODUITS DE POLYMÉRISATION DES GLYCOLS
NON SATURÉS ET DU TOLUYLÈNE DIISOCYANATE ;
CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 3 Mars 1955 devant la Commission d'examen.



MM. G. CHAMPETIER	Président
A. KASTLER	} Examinateurs
J. WIEMANN	
J. AMIEL	

1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SOLEILLET	T Physique.
A. DENJOY	T Théorie des Fonctions.	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
L. LUTAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	DANJON	T Astronomie.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	FROMAGEOT	T Chimie Biologique.
Robert LÉVY.	T Physiologie comparée.	LAPORTE	T Physique générale et Radio-activité.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	JANET	T Mécanique analytique et mécanique céleste.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	PETIT	T Biologie maritime.
De BROGLIE	T Théories physiques.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
JOB	T Chimie générale.	GALLIEN	T Embryologie.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.).
GARNIER	T Géométrie supérieure.	DE CUGNAC	T Biologie végétale (P.C.B.).
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applications.	M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie-Physique.
LAUGIER	T Physiologie générale	TRELLIER	T Physique du Globe.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.).	AUDUBERT	T Electrochimie.
VALIRON	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	L'HÉRITIER	T Génétique.
BARRABÉ	T Géologie structurale et géologie appliquée.	GRIVET	T Radio Electricité.
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PONCIN	T Mécanique des fluides.
Jacques BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	TEIRY	T Mécanique appliquée.
M ^{me} JOLIO-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.	DEBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres.
PLANTEFOL	T Botanique.	QUELET	T Chimie organique.
CABANNES	T Recherches physiques.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T Chimie organique.	CUVILLIER	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNC	T Pétrographie.
CHAUDRON.	T Chimie appliquée.	TRILLAT	T Chimie Physique.
WYART	T Minéralogie.	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.).
TEISSIER	T Zoologie.	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T Biologie végétale.	VASSY	T Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité.	DESTOUCHES	T Théories physiques.
MONNIER	Physiologie des fonctions.	M. PRUVOST	T Géologie.
PIVETEAU.	T Géologie.	AMIEL	T Chimie (P.C.B.).
ROCARD.	T Physique (E.N.S.).	HOCART	T Minéralogie.
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. Supérieure).	J.-P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T Chimie générale.	COUTEAUX.	T Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T Mécanique générale.	MAY	T Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T Physique du Globe.	CHROQUET	T Calcul différentiel.
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).	FELDMANN	T Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.	T Chimie minérale.	GUINIER	T Physique (P.C.B.).
P. DRACH	T Zoologie.	JOST.	T Biologie (P.C.B.).
KASTLER	T Physique.	FORTET	T Calcul des probabilités.
EBRUSSI	T Génétique.	SCHWARTZ	T Méth. Math. de la Physique.
WURMSER	T Biologie physico-chimique.	CHOUARD	T Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T Géologie (P.C.B.).	MALAVARD	T Aviation.
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T Calcul différentiel.
LUCAS.	T Physique.	NORMANT	T Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	BENARD	T Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T Optique appliquée.	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T Physique.	DUGUE	T Statistique Math.
		GELOSO	T Chimie (P.C.B.).
		SOULAIRAC.	T Psychophysiologie.
		ULRICH	T Physiologie végétale.
		MARÉCHAL	T Optique théor. et appliquée.
		KIRMAN	T Théories chimiques.

Secrétaire général Ch. MONNIER

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

NATCHO VASILEFF

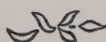
PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES PRODUITS DE POLYMÉRISATION DES GLYCOLS
NON SATURÉS ET DU TOLUYLÈNE DIISOCYANATE ;
CINÉTIQUE DE LA RÉACTION

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 3 Mars 1955 devant la Commission d'examen.



MM. G. CHAMPETIER	Président
A. KASTLER	} Examineurs
J. WIEMANN	
J. AMIEL	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

le grade de Docteur en Sciences Physiques

par

NATCHO VASILIEFF

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES PRODUITS DE L'AMÉRIANISATION DES GLYCOLS
NON SATURÉS ET DU TOLUÈNE DIISOCYANATE ;
CINÉTIQUE DE LA RÉACTION



DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 3 Mars 1935 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAMPELIER Président
A. KASTLER
J. WIEMANN Examineurs
J. AMIEL

A mon Maître

Monsieur J. WIEMANN

Professeur à l'Ecole Normale Supérieure,

Témoignage de ma profonde gratitude.

Aux Miens.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de chimie M.P.C. de l'Ecole Normale Supérieure sous la direction de Monsieur le Professeur J. WIEMANN auquel j'exprime ici ma profonde reconnaissance pour ses conseils éclairés et son aide inestimable.

Nous avons apprécié aussi les conseils judicieux de Messrs. Piganiol et Vallet de la Compagnie St-Gobain. Je désire également remercier Melle. A. Cheutin de l'Institut de Radium qui a étudié les spectres infrarouges de nos produits. Je veux exprimer ma reconnaissance à mes collègues du Laboratoire pour leur camaraderie ainsi qu'à tout le personnel pour leur aide.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PRODUITS DE POLYMERISATION DE
GLYCOLS NON SATURES ET DU TOLUYLENE DIISOCYANATE;
CINETIQUE DE LA REACTION

- I. INTRODUCTION, Généralités, Plan de l'étude, But.
- II. ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE.
- A. Etude de la Réaction du Dipropenylglycol avec le
Toluylène Diisocyanate en Présence de 50 % Dioxane
comme Solvant.
1. Détermination du Poids Moléculaire par dosage des
groupes terminaux.
 2. Constante de Vitesse
 3. Energie d'Activation
 4. Viscosité
 5. Ordre de la Réaction
- B. Etude de la réaction entre le Dipropenylglycol et le
Toluylène Diisocyanate en Présence de 87,4 % de Dioxane
Comme Solvant.
- C. Etude de la Réaction entre le Dipropenylglycol et le
Toluylène Diisocyanate sans Solvant.
- D. Etude de la Réaction entre le Divinylglycol et le
Toluylène Diisocyanate sans Solvant.
- E. Etude de la Réaction entre d'Ethylène Glycol et le
Toluylène Diisocyanate.
- III. CONCLUSIONS GENERALES
- BIBLIOGRAPHIE

I - INTRODUCTION

La chimie des hauts polymères étant une science relativement nouvelle, se trouve en face de problèmes difficiles à résoudre. De ce fait résultent parfois des inexactitudes.

Dans la tendance de poser des formules mathématiques avec le désir de généraliser, on s'éloigne souvent d'une interprétation empirique étant donné qu'on n'a pas pris en considération suffisamment d'expériences bien faites. Dans beaucoup de cas les théories mathématiques formulées partent de données simples, alors qu'en réalité les phénomènes en chimie macromoléculaire sont très complexes.

Les conclusions tirées de données chimiques, physiques, graphiques, etc ... devraient être sujettes à certaines restrictions. Dans certains cas, il est très simple de généraliser, mais une généralisation serait erronée à cause des limitations des méthodes utilisées.

Dans ce travail, en nous basant sur un matériel expérimental ample, nous avons essayé de dégager quelques conclusions au sujet de la cinétique des polymérisations étudiées et des questions annexes. Nous avons comparé les résultats de l'expérience avec les vues théoriques généralement admises actuellement, et nous avons constaté parfois certaines discordances entre les théories et nos expériences. Dans la plupart des cas, nous avons évité les généralisations même si celles-ci semblaient logiques. Nous considérons qu'il est nécessaire d'avoir beaucoup plus de résultats pour pouvoir généraliser.

Comme toutes les réactions même celles qui sont effectuées avec des produits semblables diffèrent grandement, plusieurs des interdépendances et équations mathématiques trouvées doivent être acceptées comme s'appliquant uniquement aux réactions décrites.

Toutefois, nous croyons que ce travail peut donner des indications à d'autres chercheurs dans le but d'approfondir nos connaissances sur certains aspects de la science des polymères.

Cette étude a été commencée dans le but d'examiner la possibilité de former des polymères à partir de glycols non saturés. Nous avons d'abord essayé de condenser des glycols simples avec des acides dibasiques. Puis nous avons tenté de polymériser les glycols en présence de peroxyde. Enfin, nous avons étudié les réactions que donnent les glycols avec les diisocyanates. Durant cette dernière étude nous avons estimé qu'il était intéressant d'essayer d'approfondir la cinétique de ces réactions.

La polyaddition par étapes du type de celle que nous avons étudiée progresse rapidement au début de la réaction, puis diminue graduellement jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro. Le mécanisme de la réaction est déterminé en comparant certaines considérations théoriques avec les résultats obtenus dans la réaction. Comme un accord avec la théorie ne signifie pas toujours que le mécanisme de la réaction est réellement celui que l'on a supposé, nous avons étudié selon H. Mark (4) :

- (a) La vitesse de la réaction totale en fonction de la température.

- b) Le changement de la vitesse de réaction en fonction de la concentration initiale des deux réactifs.
- c) La troisième recommandation de Mark concernant l'étude de la distribution des produits de condensation à chaque moment de la réaction n'a pu être réalisée, étant donné qu'elle exige le travail de plusieurs personnes pendant un certain nombre d'années.

HISTORIQUE

Quand un monoisocyanate de la formule générale $R-N=C=O$ réagit avec un monoalcool ou une amine, un ester de l'acide carbamique est formé immédiatement :

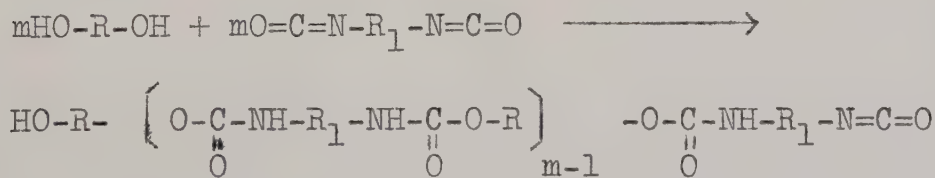


Comme c'est bien connu, cette méthode est bien commode pour la séparation et l'identification des composés organiques ayant un hydrogène actif.

Si un glycol réagit avec un monoisocyanate, la réaction procède de la manière suivante :



Cependant, si un glycol et un diisocyanate réagissent une chaîne est formée :



Depuis quelques années, un très grand nombre de publications a paru sur la réaction des glycols saturés, des diamines, etc... avec des diisocyanates divers. (1) (2) (3)

En faisant varier R dans le glycol et R_1 dans le diisocyanate, plusieurs polymères sont obtenus. Cependant, il n'y a aucune information sur la réaction avec les glycols non-saturés.

II.- ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE.

MONOMERES UTILISES

Dipropenylglycol $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH (OH)-CH (OH)-CH = CH-CH}_3$

Le glycol a déjà fait l'objet de plusieurs recherches. La synthèse par réduction de l'aldéhyde crotonique par le Zn et l'acide acétique a été décrite par Charon (5) Urion (6). J. Wiemann (7) a donné l'interprétation électronique de cette réaction. Le point d'ébullition du glycol pur est de 120 - 122° sous 9 mm. Il a une densité spécifique de 0,9833 à 0°.

Dans notre travail, nous avons utilisé la fraction du glycol qui distille de 135-136,5° sous 18 mm. densité spécifique d_4^{25} 0,9003 $n_D^{25} = 1,4766$, constante diélectrique 11,76, à 21°, viscosité 5,568 poises.

Divinylglycol $\text{CH}_2 = \text{CH-CH (OH) -CH (OH) -CH} = \text{CH}_2$

Le divinylglycol a été décrit et étudié par Griner (8), Urion (6) et J. Wiemann (7). Il est obtenu par réduction de l'acroléine au moyen du Zn et de l'acide acétique à environ 0°.

Selon Griner, son point d'ébullition est de 197-198° sous 760 mm. Sous 10 mm. le point d'ébullition est de 101-102°. La densité spécifique est de 1,0169.

J. Wiemann donne :

$$d_4^{23} = 1,0078 \quad E_b = 101^{\circ}5 \text{ sous } 14 \text{ mm.}$$

Le produit que nous avons préparé a les constantes suivantes :

- Point d'ébullition 105° sous 16 mm

Densité spécifique $d_4^{25} = 1,0046$.

2,6 Toluylene Diisocyanate $(\text{O}=\text{C}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}=\text{C}=\text{O})$

a été obtenu au Centre d'Etudes du Bouchet, et utilisé tel quel. Des titrages ont été faits pour déterminer sa pureté et nous avons trouvé qu'elle était supérieure à 99,5 %. Il est possible que ce corps contienne des isomères. Cependant, ce fait n'a pas été considéré comme important. Le même produit a été utilisé dans toutes les réactions; $d_4^{25} = 1,2172$, constante diélectrique

$$\epsilon \text{ à 1 mégacycle} = 7,09, \quad n_D^{25} = 1,5653,$$

$$\eta_{25^\circ} = 0,02938$$

p-Dioxane a été purifié par distillation sur sodium métallique. Seule la fraction Eb = 100°2 - 100°4 a été utilisée.

$$d_4^{25} = 1,0293, \quad n_D^{25} = 1,4194, \quad \eta \text{ à } 25^\circ = 0,01172 \text{ poises,}$$

constante diélectrique à 1 mc = 2,189. Nous avons constaté que ce solvant ne contenait pas d'H mobile car ce solvant est sans action sur le diisocyanate de toluylène : aucun changement de concentration du TDI n'a été constaté après une semaine.

Pyridine a été séchée sur Na_2CO_3 et distillée sur KOH.

$$\text{Eb} = 113 - 114^\circ \text{ sous } 760 \text{ mm. } d_4^{25} = 0,978, \quad \eta_{25^\circ} = 0,00877 \text{ poises.}$$

n-Butyl Amine a été purifié par distillation. La fraction Eb = 77,5 a été utilisée.

Solution de Butyl Amine. La fraction distillée a été dissoute dans le dioxane purifié et la concentration vérifiée périodiquement par dosage avec $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$. La concentration usuelle était environ 0,035 gm par cc.

MATERIEL UTILISE

1. Viscosimètres d'Ostwald, de constantes différentes, utilisés selon les viscosités mesurées.

2. Viscosimètres mis au point par Balkanski (9). Ils sont assez avantageux pour notre genre de travail : ils ont un grand réservoir et permettent de poursuivre la réaction dans le réservoir en prélevant périodiquement des échantillons en vue de titrages. La viscosité peut être mesurée à n'importe quel moment, et la perte de solvant peut être éliminée en bouchant bien les tubes. Des essais effectués avec des solvants purs vérifient ceci.

Effets de surfaces dans les Viscosimètres

Nous nous sommes demandés si le volume de la solution pourrait avoir une influence sur la vitesse de la réaction. Nous avons trouvé que la différence entre la viscosité mesurée séparément et la viscosité mesurée dans le viscosimètre de Balkanski est de l'ordre de moins de 3 % à la fin de la réaction.

ETUDE DE LA REACTION DU DIPROPENYLGLYCOL AVEC LE TOLUYLENE
DIISOCYANATE EN PRESENCE DE 50 % DE DIOXANE COMME SOLVANT

Le présent travail comporte une série d'expériences concernant les différents aspects de la réaction de polymérisation des glycols non saturés et du toluylène diisocyanate dans le but d'éclaircir la cinétique de cette polymérisation. Parmi les nombreuses études systématiques effectuées sur les différents corps et dans les conditions diverses, nous en avons choisie une qui nous semble pouvoir représenter de la façon la plus complète la marche générale.

Sur l'exemple de la polymérisation du dipropenylglycol avec le toluylène diisocyanate nous allons aborder successivement toutes les questions qui peuvent contribuer à la connaissance de la réaction elle-même et des produits de polymérisation qui en résultent. Par la suite, nous allons étudier de la même façon d'autres réactions de polymérisation sans cependant revenir sur les définitions et les notions fondamentales. Les conceptions classiques et les points de vue théoriques admis sont immédiatement suivis des données expérimentales trouvées, de la discussion et de la mise au point que les résultats obtenus appellent. Nous aurons ainsi un tableau complet de tous les aspects de ce travail; les contributions qui vont être discutées du point de vue général se trouvent à la fin de cet exposé.

La détermination des poids moléculaires des produits obtenus, de la vitesse spécifique de la réaction, de l'énergie d'activation, de la viscosité, etc... sont autant d'aspects différents qui vont nous permettre, nous l'espérons, de jeter un peu de lumière sur la cinétique des réactions de polymérisation.

I. DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE PAR DOSAGE DES GROUPES TERMINAUX

Le poids moléculaire moyen par nombre peut être établi par la détermination des groupes terminaux non réagissants dans le système polymérisé. Dans le cas d'une réaction entre deux monomères différents il suffit de déterminer la disparition des groupes actifs d'un des monomères, ainsi qu'on détermine le degré d'avancement de la réaction p . Par définition, le degré d'avancement de la réaction est la fraction de groupements fonctionnels déterminés qui ont participé à la réaction de formation du polymère jusqu'au moment où on a pris l'échantillon pour effectuer les dosages. Si N_0 est le nombre initial de groupes réagissants et N le nombre des groupes restant libres et déterminés, par exemple, à l'aide de dosage après le temps t , alors :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Puisque le poids moléculaire moyen par nombre est :

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1 - p}$$

ou M_0 est égal au poids de l'unité structurale, qui, dans le cas étudié présentement, est le poids moyen des deux monomères, la détermination de $\overline{M}_n$ va dépendre entièrement de l'exactitude de la détermination des groupes terminaux. La détermination du degré d'avancement de la réaction p permet aussi de calculer le poids moléculaire moyen par poids.

$$\overline{M}_p = M_0 \frac{1+p}{1-p}$$

Pour un grand degré d'avancement de la réaction où p approche,

l'unité nous avons évidemment :

$$\overline{M}_p = 2 \overline{M}_n$$

Dans notre travail nous avons déterminé le degré d'avancement de la réaction en suivant la disparition des groupements isocyanates. Il est généralement connu que les groupements isocyanates réagissent avec toutes les substances contenant de l'hydrogène actif. De nombreuses méthodes ont été essayées, et, du point de vue de l'exactitude, de la rapidité du dosage et de l'apparition de produits parasites de la réaction, elles ont été jugées inaptes à répondre aux exigences de notre étude.

La réaction entre la butyl-amine et l'isocyanate proposée par Siggia, S. et Hanna, J. Gordon (10) nous a semblé être celle qui correspond le mieux aux exigences de nos conditions expérimentales.

En ajoutant de la butyl-amine en excès à des quantités données de solution de polymère on peut déterminer, après dosage des fonctions butyl-amine en excès au moyen d'une solution acide titrée, par différence la quantité d'amine qui est entrée en réaction avec les groupements libres d'isocyanate. En connaissant la quantité initiale des groupements diisocyanates existants, on peut déterminer par différence la quantité des groupes d'isocyanate qui ont participé à la réaction de la formation du polymère.

Lors de l'étude de la réaction du dipropénylglycol avec le toluylène diisocyanate en présence de 50 % de dioxane comme solvant nous avons utilisé 6,959 gr de toluylène diisocyanate de poids moléculaire 174,05 et 5,672 gr. de dipropénylglycol de poids moléculaire 142,12. Le volume est ajusté à 25 cc par l'addition de dioxane.

Ainsi chaque cc contient 0,2784 gr. de toluylène diisocyanate. Toutes les déterminations ont été effectuées à 25°.

La solution est transférée dans une fiole de 50 cc à col long qui est soigneusement bouché et qui doit être ouvert seulement au moment de prendre le prélèvement nécessaire. Cette fiole est maintenue thermostatée dans un thermostat à eau.

Nous nous proposons donc de déterminer le degré d'avancement de la réaction suivant le nombre de groupes d'isocyanate qui disparaissent pendant la réaction.

Comme le degré d'avancement de la réaction $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$

ou N_0 est le nombre des groupements d'isocyanate présents au départ et N , le nombre de groupements qui restent non combinés, nous devons déterminer seulement les groupements d'isocyanate présents à un moment donné, puisque la quantité initiale de ces groupes nous est connue.

La détermination des groupements d'isocyanate libre dans un volume donné de solution se fait, comme nous l'avons déjà indiqué, par une solution de butylamine en excès et après un temps suffisant on dose l'excès de butylamine par l'acide sulfurique $\frac{N}{10}$

Un cc de la solution de butylamine dans le dioxane préparée suivant les indications décrites dans la première partie de cet exposé correspond à 4,35 cc de $H_2SO_4 \frac{N}{10}$. Pour effectuer le dosage nous ajoutons 10 à 20 cc d'eau à la solution et deux gouttes de rouge de méthyl comme indicateur.

Un cc de $H_2SO_4 \frac{N}{10}$ contient 0,004904 gr. H_2SO_4 qui correspond à 0,007309 gr. de butylamine. Nous voyons donc qu'un cc de butylamine contient $4,35 \times 0,007309$ ou 0,0318 gr. d'amine pure.

Comme il faut toujours deux molécules de butylamine pour une molécule de toluylène diisocyanate, chaque cc de la solution de butylamine est équivalent à 0,0378 gr. de toluylène diisocyanate.

Nous allons décrire une parmi les nombreuses expériences effectuées afin d'indiquer la marche des opérations.

Si l'expérience commence, par exemple, à 10 h.35 qui serait le temps t_0 de la réaction, nous pouvons calculer quel serait le degré d'avancement de la réaction au temps t en effectuant un prélèvement à 18 h.15. L'échantillon prélevé 1 cc, est additionné de 20 cc de dioxane. Nous ajoutons ensuite 2 gouttes de rouge de méthyl à ce mélange. En agitant de manière continue on additionne très lentement et avec beaucoup de précaution 7 cc de la solution de butylamine. La solution ainsi obtenue est secouée vigoureusement. Après 5 minutes, on ajoute 20 cc d'eau distillée après quoi on continue à secouer d'une façon énergique pendant une minute. Le dosage effectué après 5 minutes nous montre que l'on doit utiliser 8,56 cc de H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ qui sont équivalents à 1,97 cc de butylamine. La quantité de butylamine utilisée par l'isocyanate serait donc : $7 \text{ cc} - 1,97 \text{ cc} = 5,03 \text{ cc}$. On voit tout de suite que 5,03 cc de butylamine sont équivalents à 0,1898 d'isocyanate libre. Comme nous avons déterminé que 1 cc de la solution réagissante contient 0,2784 gr. de toluylène diisocyanate, 0,1898 gr. restant libre, nous voyons que 0,0886 gr. seront combinés dans le polymère.

Le degré d'avancement de la réaction peut être calculé d'après ces résultats, et nous obtenons :

$$p = \frac{0,0886}{0,2784} = 0,3173$$

Il est clair donc que 31,73 % de l'isocyanate se trouve avoir participé à la réaction.

Les mêmes déterminations ont été faites à des temps différents. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau N° 1 :

TABLEAU N° I

DPG + TDI

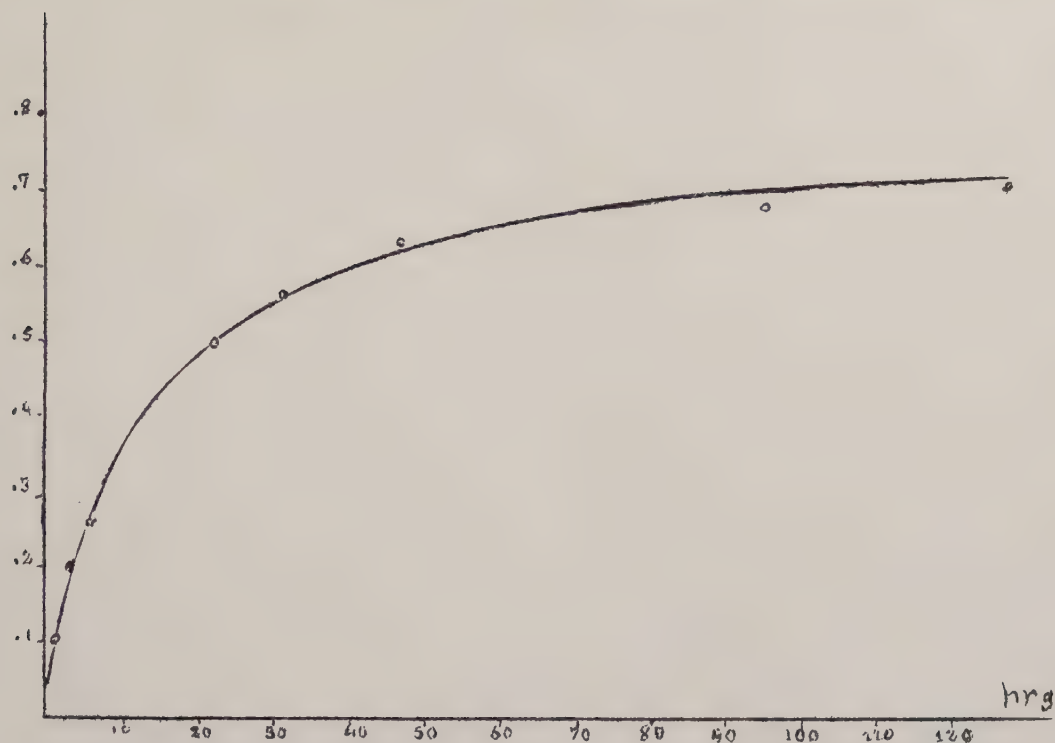
50 % dans le Dioxane à 25°

Temps	0	25m	90m	3hrs. 20m.	5h 25m	7h 25m	21h 50m	30h 45m	47h 40m	70h 58m
p de la courbe	0	.10	.13	.22	.272	.305	.49	.554	.623	.66
M _n	158	166	182	203	217	228	313	354	418	465
M _p	158	193	206	248	276	297	462	552	680	770
DP	1	1.11	1.15	1.28	1.37	1.44	1.96	2.24	2.56	2.95

Ces résultats nous permettent de construire la courbe de variation du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps, on voit d'après le graphique obtenu que p est une fonction à allure parabolique du temps.

FIG. N° I

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°



Dans le Tableau 1, nous donnons aussi les valeurs obtenues pour $\overline{DP}$. On sait que par définition

$$\overline{DP} = \frac{1}{1-p}$$

L'étude de cette même réaction a été reprise suivant les mêmes méthodes à 40°. Les résultats des expériences et des calculs effectués sont donnés sur le Tableau N°2.

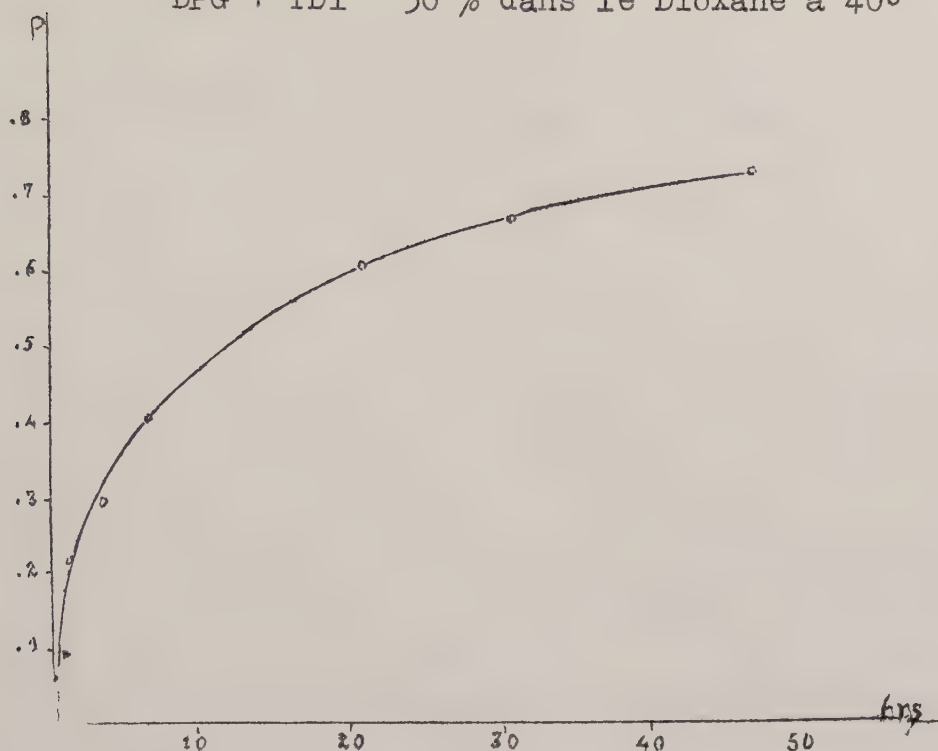
TABLEAU N° 2

DPG + TDI 50% dans le Dioxane à 40°

Temps	0	1 hr.	3 hrs.	6 hrs.	21 hrs.	30 hrs.	47 hrs.
	30 m.	38 m.	43 m.	53 m.	43 m.	53 m.	43 m.
p	0,0933	0,226	0,30	0,413	0,613	0,667	0,737
1-p	0,9067	0,774	0,70	0,587	0,387	0,333	0,263
$\overline{DP}$	1,1	1,29	1,43	1,7	2,58	3	3,8
M_n	175	204	226	270	408	475	602
M_p	190	250	294	382	659	791	1045

FIG. N° 2

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 40°



A 60° nous obtenons des résultats analogues. Tableau N°3 et Fig. N°3.

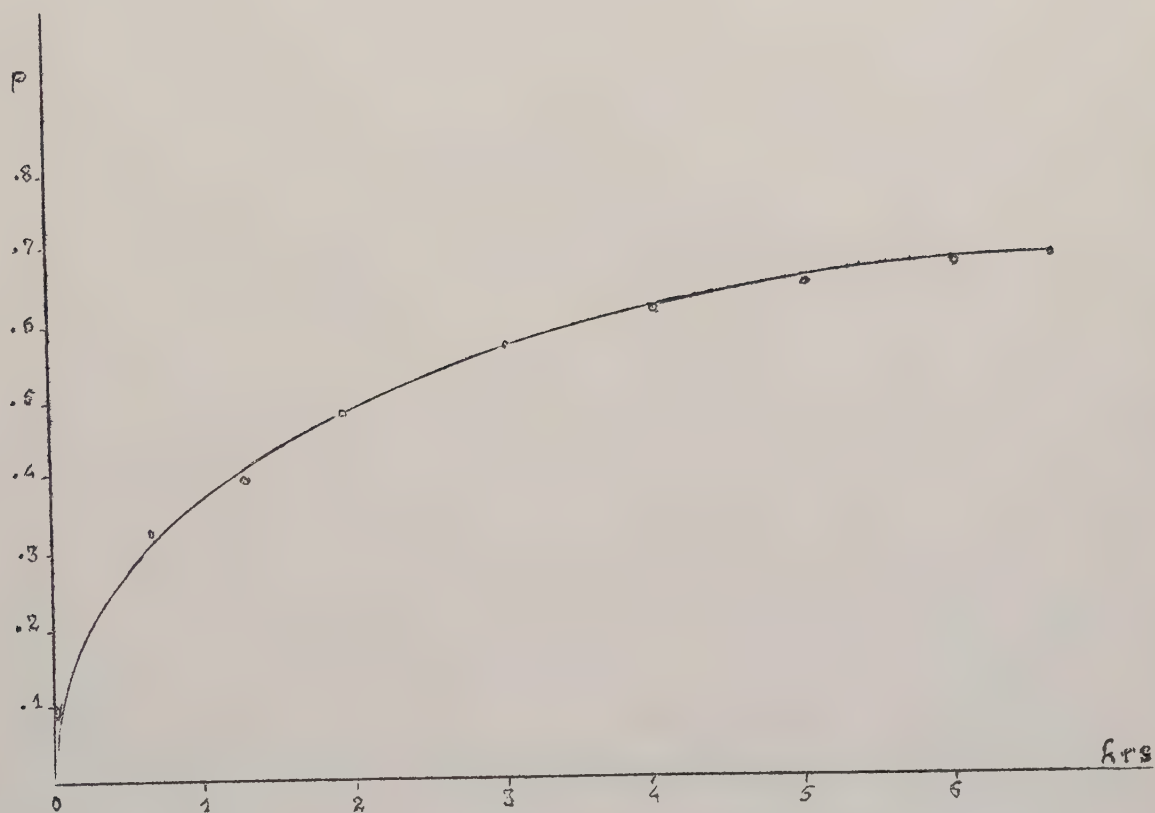
TABLEAU N° 3

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 60°

Temps	39 m.	1 hr. 16 m.	1 hr. 56 m.	3 hrs. 1 m.	4 hrs. 1 m.	5 hrs. 1 m.	6 hrs. 1 m.	6 hrs. 41 m.
p	0,327	0,396	0,482	0,571	0,623	0,656	0,683	0,693
1-p	0,673	0,604	0,518	0,429	0,377	0,344	0,317	0,307
$\frac{DP}{M_n}$	1,49	1,65	1,93	2,33	2,66	2,91	3,16	3,26
M_n	236	261	306	369	421	460	500	516
M_p	314	365	454	580	682	761	841	824

FIG. N° 3

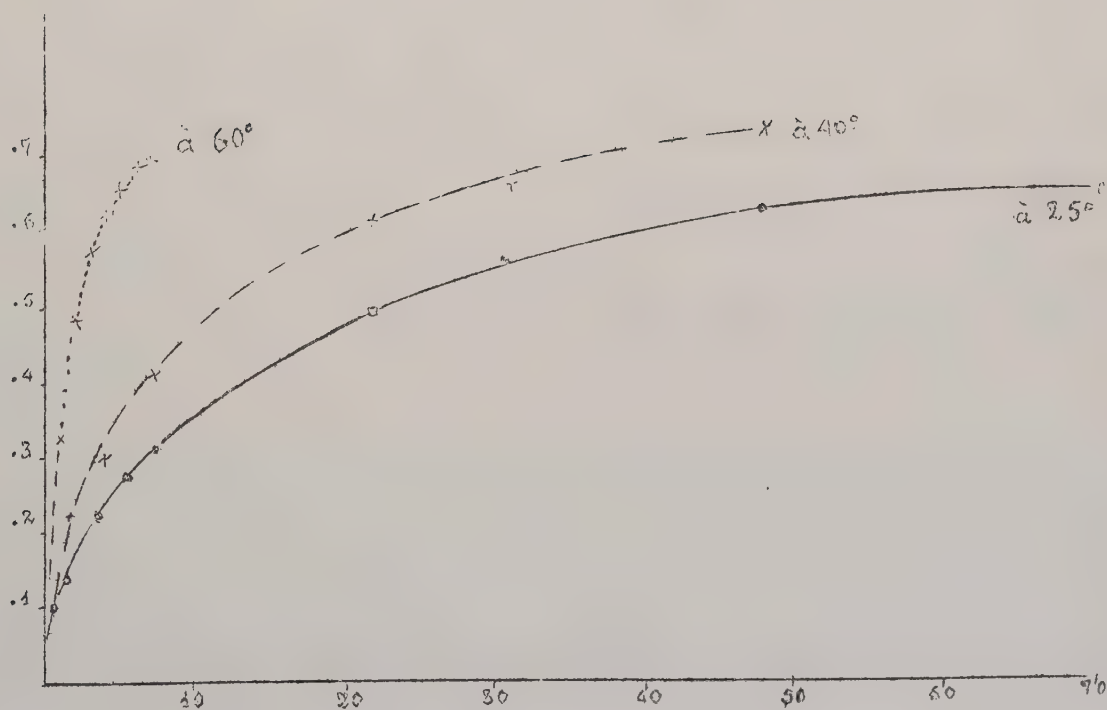
DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 60°



Les courbes données sur la figure (4) résument l'ensemble de nos résultats obtenus à différentes températures.

FIG. N° 4

DPG + TDI 50 % dans le Dibutane



2.- CONSTANTE DE VITESSE

Il est généralement admis que dans une réaction chimique de deuxième ordre la constante de vitesse reste invariable, du début jusqu'à la fin de la réaction. Dans le cas d'une réaction de polymérisation, on aurait pu s'attendre qu'étant donné la croissance de la molécule, le nombre de collisions va changer ; il y aurait un changement aussi bien dans les facteurs stériques qui interviennent, ainsi que dans les oscillations mutuelles, que deux molécules exécutent et qui déterminent les collisions ; tous ces facteurs influent sur la marche de la réaction et provoquent une variation de la constante de vitesse. Cependant, FLORY (11,12) dans son étude de la condensation des glycols avec les acides dibasiques a montré qu'il n'en est rien et que k reste bien constante tout le long de la réaction. Actuellement, toutes les théories mathématiques sont basées sur ce fait et les auteurs admettent généralement que la constante de vitesse ne change pas durant la réaction.

Dans le but de nous faire une idée précise sur ce point, nous avons entrepris la détermination de la constante de vitesse et la discussion des résultats obtenus sous deux angles différents. D'une part, nous allons étudier la détermination de k d'après l'équation d'une réaction de deuxième ordre, et d'autre part, la détermination de la même constante de vitesse d'après des considérations sur le nombre de collisions. A la fin de cette étude, nous

allons exposer les raisons qui nous permettent de considérer que la réaction entre le dipropenylglycol et le toluylène diisocyanate est bien une réaction de deuxième ordre. Nous nous contenterons pour l'instant d'admettre ce fait.

L'équation fondamentale de la constante de vitesse d'une réaction de deuxième ordre est dans le cas qui nous préoccupe

$$k = \frac{1}{t} \quad \frac{x}{a(a-x)}$$

où x est la fraction de monomère qui a réagi et a est la concentration moléculaire initiale par litre. Nous allons considérer que k est susceptible de varier avec l'évolution du degré d'avancement de la polymérisation et étudier cette variation avec le temps.

p étant le degré d'avancement de la polymérisation, nous avons :

$$x = a.p$$

ce qui donne

$$k = \frac{1}{t.a} \frac{p}{(1-p)} \quad (1)$$

Par différentiation partielle, on obtient :

$$dk = \partial \left[\frac{\frac{p}{ta(1-p)}}{\partial t} \right]_p dt + \partial \left[\frac{\frac{p}{ta(1-p)}}{\partial p} \right]_t dp$$

$$dk = - \frac{p}{a(1-p)t^2} dt + \frac{1}{ta(1-p)^2} dp$$

$$\frac{dk}{dt} = - \frac{p}{a(1-p)t^2} + \frac{1}{ta(1-p)^2} \frac{dp}{dt} \quad (2)$$

d'où :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dk}{dt} . ta(1-p)^2 + \frac{p(1-p)}{t} \quad (3)$$

Nous avons vérifié graphiquement et par le calcul cette équation pour des concentrations différentes, et nous avons trouvé qu'elle exprime assez bien les résultats, particulièrement quand la réaction est faite à une concentration relativement faible.

Il a été déjà suggéré (MARK & RAFF) (13) que la constante de vitesse de la réaction doit diminuer avec l'augmentation du degré d'avancement de la polymérisation suivant l'équation :

$$k = k_0 e^{-\alpha t} \quad (4)$$

Comme nous allons le voir plus loin, dans les cas que nous avons étudiés cette expression se justifie, sauf lorsqu'on se trouve tout à fait au début de la réaction et au lieu de t on doit écrire $\sqrt[2x]{t}$, x étant une constante dépendante de la concentration.

Nous avons trouvé que p est une fonction à allure parabolique du temps et peut être exprimé par l'équation :

$$p^x = 4 ft \quad (5)$$

Dans cette expression x peut varier suivant la concentration des produits de départ de la réaction. Les tableaux (4) (5) (6) (7) (8) et les courbes (5) (6) (7) (8) (9) donnent quelques exemples de ces variations. Nous voyons que x peut prendre les valeurs 2,3,6, etc..

TABEAU N° 4

Dipropenylglycol + Toluyène Diisocyanate 12,6 % dans le Dioxane à 40°.

$p_2 = 4\text{ft}$

$f = 1,17 \cdot 10^{-7}$

$t = \text{secondes}$

Temps	4 hrs. 2 m.	22 hrs. 5 m.	45 hrs. 25 m.	70 hrs. 45 m.	95 hrs.	119 hrs.
p Exp.	0,0772	0,187	0,283	0,347	0,396	0,448
p Calc.	0,0825	0,193	0,276	0,352	0,40	0,448

FIG. N° 5

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 40°

$p_2 = 4\text{ft}$

$f = 1,17 \times 10^{-7}$

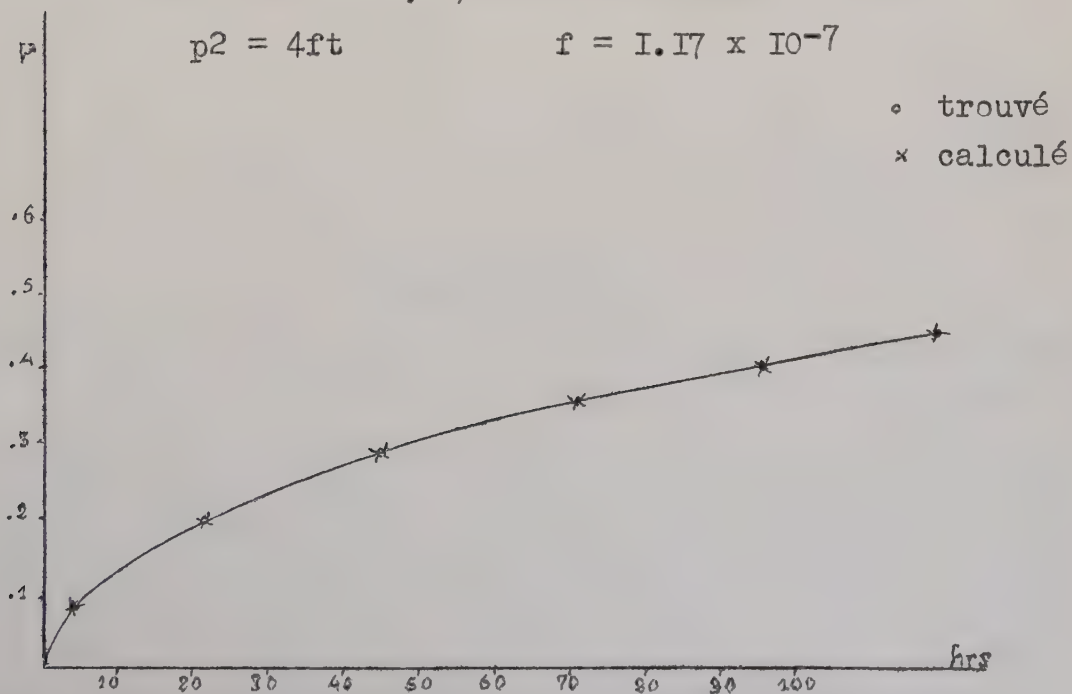


TABLEAU N°5

Dipropenylglycol + Toluylène Diisocyanate 50 % dans le Dioxane
à 50%

$$p_3 = 4 \text{ ft}$$

$$f = 2,96 \cdot 10^{-7}$$

$$t = \text{secondes}$$

Temps	0 hr. 25 m.	1 hr. 30 m.	3 hrs. 20 m.	5 hrs. 25 m.	7 hrs. 25 m.	21 hrs. 50 m.	30 hrs. 45 m.	47hrs. 40 m.	70hrs. 58 m.
p Exp.	0,10	0,13	0,22	0,272	0,305	0,49	0,554	0,623	0,66
p Calc.	0,119	0,182	0,238	0,278	0,311	0,447	0,502	0,575	0,66

FIG. N° 6

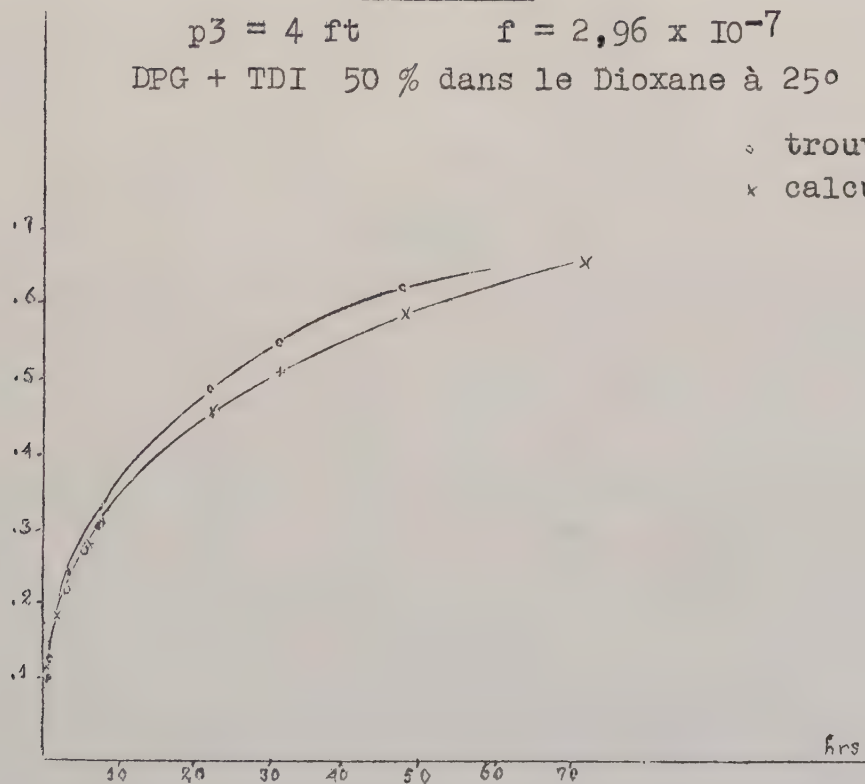
$$p_3 = 4 \text{ ft}$$

$$f = 2,96 \times 10^{-7}$$

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°

o trouvé

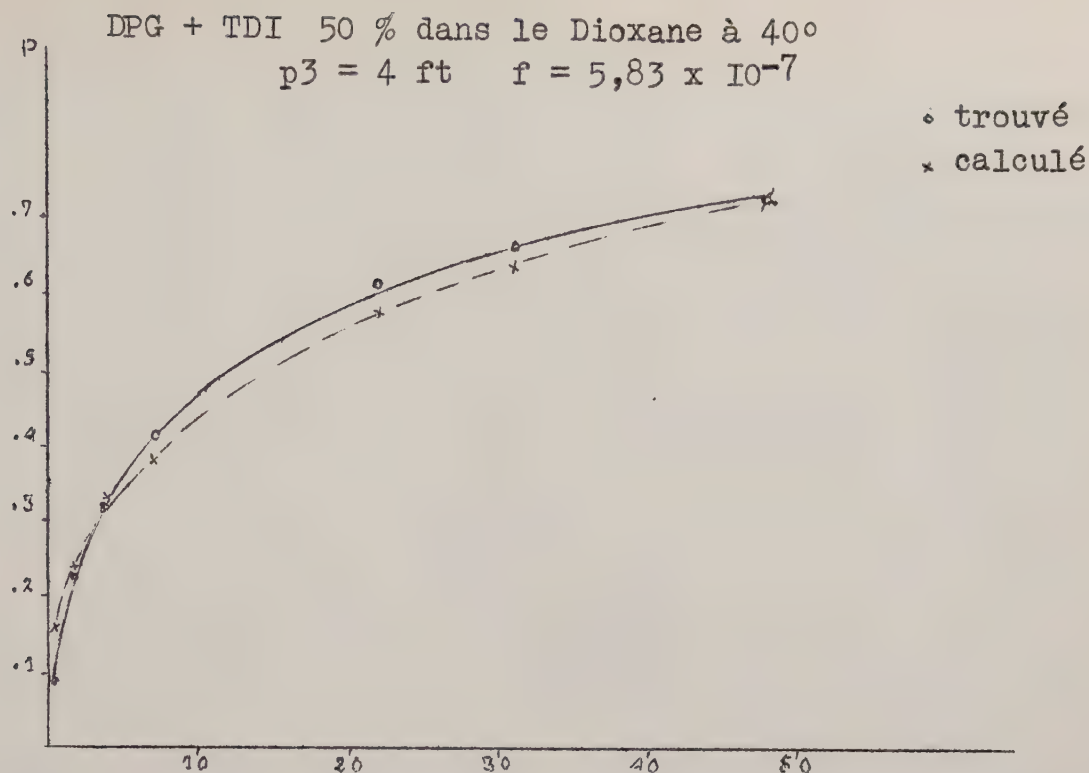
x calculé

TABLEAU N° 6

Dipropenylglycol + Toluylène Diisocyanate 50 % dans le Dioxane à 40°

$$p_3 = 4 \text{ ft} \quad f = 5,83 \cdot 10^{-7} \quad t = \text{secondes}$$

Temps	0 hr. 30 m.	1 hr. 38 m.	3 hrs. 43 m.	6 hrs. 53 m.	21 hrs. 43 m.	30 hrs. 53 m.	47 hrs. 43 m.
p Exp.	0,093	0,226	0,30	0,413	0,613	0,667	0,737
p Calc.	0,16	0,239	0,315	0,386	0,567	0,638	0,738

FIG. N° 7TABLEAU N° 7

Dipropenylglycol + Toluyène Diisocyanate 50% dans le Dioxane à 60°
 $p_3 = 4 \text{ ft}$ $f = 4,18 \cdot 10^{-6}$ $t = \text{secondes}$

Temps	0 hr 39 m.	1 hr. 16 m.	1 hr. 56 m.	3 hrs. 1 m.	4 hrs. 1 m.	5 hrs. 1 m.	6 hrs. 1 m.	6 hrs. 41 m.
p Exp.	0,327	0,396	0,482	0,571	0,623	0,656	0,683	0,693
p Calc.	0,339	0,423	0,488	0,57	0,623	0,67	0,708	0,732

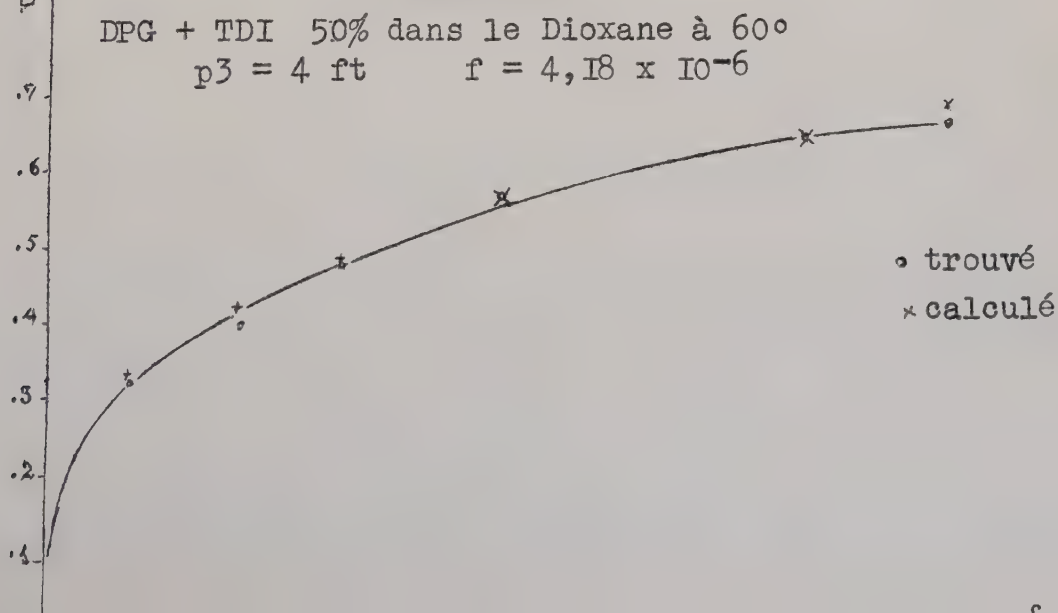
FIG. N° 8

TABLEAU N° 8

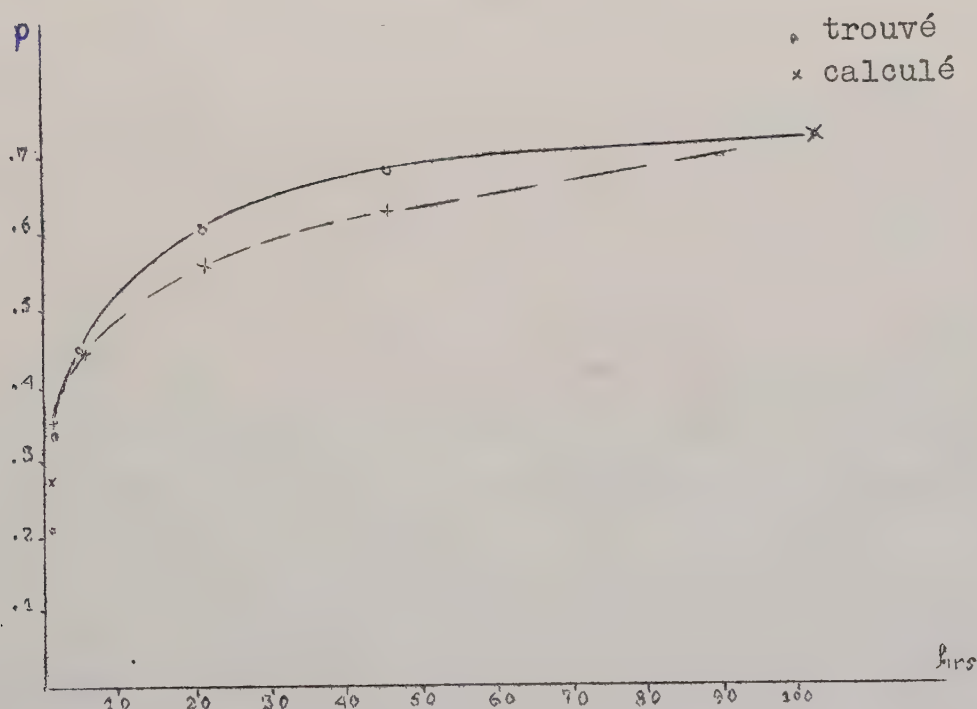
Dipropenylglycol + Toluylène Diisocyanate sans solvant à 25°

 $p_6 = 4 \text{ ft}$ $f = 1,014 \cdot 10^{-7}$ $t = \text{secondes}$

Temps	0 hr. 20 m.	1 hr. 10 m.	5 hrs.	22 hrs. 35 m.	46 hrs. 45 m.	103 hrs.
p Exp.	0,208	0,33	0,455	0,613	0,686	0,728
p Calc.	0,28	0,345	0,442	0,565	0,624	0,728

FIG. N° 9

DPG + TDI sans solvant à 25°

 $p_6 = 4 \text{ ft}$ $f = 1,014 \times 10^{-7}$ 

D'après la détermination expérimentale que nous avons effectuée, la courbe de k en fonction de p peut être représentée par l'équation :

$$k = k_0 - \beta \sqrt{p} \quad (6)$$

$$\text{d'où} \quad k = k_0 \left(1 - \frac{\beta}{k_0} \sqrt{p}\right) \quad (7)$$

Il faut déterminer les constantes k_0 et β . En comparant

les valeurs de la constante de vitesse à des temps de dosage différents, on peut calculer que dans le cas de la réaction du dipropenylglycol et du Toluylène diisocyanate 50 % dans le Dioxane à 25°

$$k_0 = 2,13.10^{-5} \quad \text{et} \quad \beta = 1,835.10^{-5}$$

Le tableau (9) donne les résultats expérimentaux et les valeurs calculées selon l'équation $k = k_0 - \beta\sqrt{p}$.

La constante k dans tout le travail sera donnée en $\text{Mol}^{-1}/\text{Lit}/\text{Sec}^{-1}$.

TABLEAU N° 9

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°

$$k_0 = 2,13.10^{-5} \quad \beta = 1,835.10^{-5}$$

Temps	1 hr. 13 m.	3 hrs. 11 m.	5 hrs. 40 m.	7 hrs. 40 m.	22 hrs. 5 m.	31 hrs. 5 m.	47 hrs. 40 m.	71 hrs.
p	0,116	0,195	0,259	0,317	0,495	0,558	0,631	0,677
$k.10^5$ Exp.	1,740	1,330	1,134	1,08	0,83	0,76	0,68	0,603
$k.10^5$ Calc.	1,505	1,32	1,19	1,10	0,84	0,76	0,67	0,64

Si dans l'équation (7) nous remplaçons $\frac{\beta}{k_0}$ par γ , nous obtenons l'équation suivante :

$$k = k_0(1 - \gamma\sqrt{p}) \quad (8)$$

Puisque dans ce cas

$$\sqrt{p} = \sqrt[2x]{4f} \sqrt[2x]{t}$$

l'équation devient :

$$k = k_0(1 - \gamma\sqrt[2x]{4f} \sqrt[2x]{t})$$

$$\text{Si } \gamma\sqrt[2x]{4f} = \rho$$

alors

$$k = k_0(1 - \rho\sqrt[2x]{t}) \quad (9)$$

Nous avons déjà déterminé dans le cas de la réaction du

dipropenylglycol et toluylène diisocyanate à 50 % dans le dioxane à 25° que

$$x = 3$$

$$f = 2,96 \cdot 10^{-7}$$

Si nous voulons utiliser l'équation $k = k_0(1 - \rho \sqrt[2x]{t})$, il faut déterminer la constante ρ .

$$\rho = \delta \sqrt[2x]{4f}$$

Puisque $\delta = \frac{\beta}{k_0}$, on peut écrire

$$\rho = \frac{\beta}{k_0} \sqrt[2x]{4f}$$

En remplaçant les valeurs de β , k_0 , x et f , on obtient

$$\rho = \frac{1,835 \cdot 10^{-5}}{2,13 \cdot 10^{-5}} \cdot \sqrt[6]{4 \cdot 2,96 \cdot 10^{-7}}$$

$$\rho = ,863 \cdot 10^{-282} = ,0888$$

Le tableau (10) donne les résultats trouvés et calculés.

$$k_0 = 2,13 \cdot 10^{-5} \quad \rho = ,0888$$

TABLERAU N° 10

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°

Temps	90 m.	3 hrs. 20 m.	5 hrs. 25 m.	7 hrs. 25 m.	21 hrs. 50 m.	47 hrs. 40 m.	71 hrs.
$k \cdot 10^5$ Exp.	1,68	1,25	1,10	1,06	0,792	0,68	0,603
$k \cdot 10^5$ Calc.	1,34	1,23	1,15	1,09	0,84	0,72	0,625

L'équation $k = k_0(1 - \rho \sqrt[2x]{t})$ peut être exprimée par

$$k = k_0 e^{-\delta \sqrt[2x]{t}} \quad \text{où } x = 3 \quad (10)$$

Cependant ici le temps t est une puissance et les résultats sont très influencés par des variations du temps. Nous avons trouvé qu'une détermination directe des constantes k_0 et δ , en comparant deux résultats obtenus expérimentalement, donne des valeurs

qui approchent les valeurs trouvées pour tous les points de la courbe.

Le tableau N° II donne les valeurs de k trouvées et calculées selon l'équation (10). Les constantes $k_0 = 3,921 \cdot 10^{-5}$ et $\delta = ,243$ sont trouvées par calcul.

TABLEAU N° 11

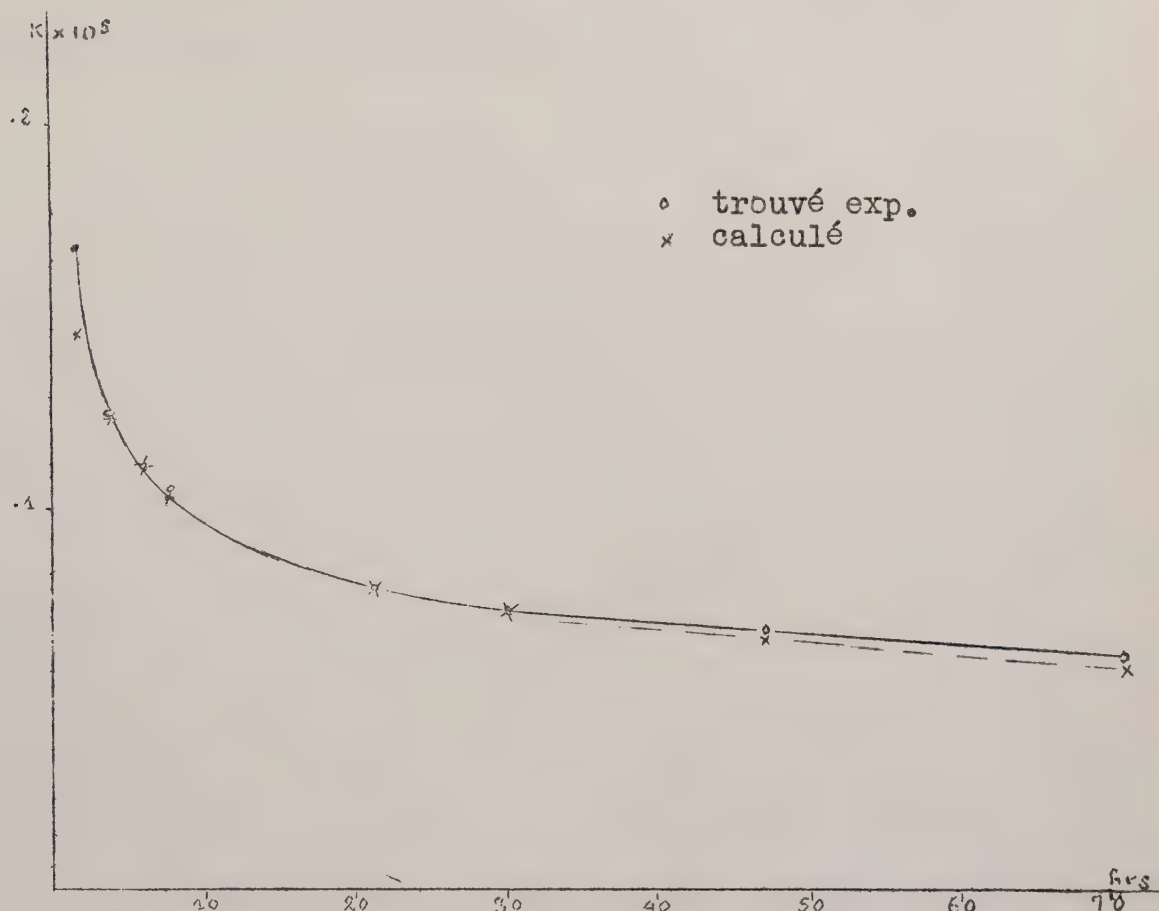
DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°

Temps en heures	1,5	3,3	5,75	7,75	21	30	47	71
p	0,13	0,22	0,272	0,305	0,49	0,554	0,623	0,66
$k \cdot 10^5$ Exp.	1,68	1,25	1,10	1,06	0,792	0,735	0,680	0,603
$k \cdot 10^5$ Calc.	1,43	1,23	1,10	1,03	0,806	0,732	0,648	0,57

La courbe représentée sur la figure (10) permet de comparer graphiquement la concordance entre les résultats obtenus expérimentalement et les valeurs de k calculées suivant l'équation proposée (10).

FIG. N° 10

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°



Suivant la même méthode, nous avons répété l'étude de cette réaction à 40°. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau N° 12.

TABLEAU N° 12

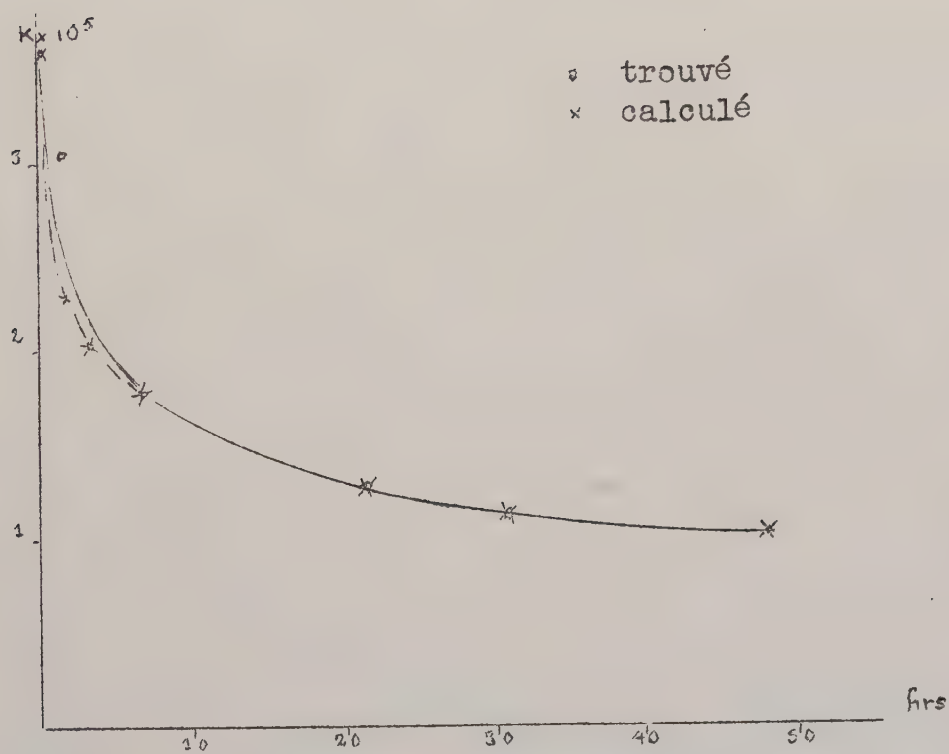
DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 40°

$$k = k_0 - \beta \sqrt{p} \quad k_0 = 3,72 \times 10^{-5} \quad \beta = 3,13 \times 10^{-5}$$

Temps	0 30 min.	1 hr. 38 min.	3 hrs. 43 m.	6 hrs. 53 m.	21 hrs. 43 m.	30 hrs. 53 m.	47 hrs. 43 m.
p	0,0933	0,226	0,30	0,413	0,613	0,667	0,737
Exp. k · 10 ⁵	3,57	3,12	2	1,78	1,264	1,12	1,02
Calc. k · 10 ⁵	3,62	2,24	2	1,71	1,27	1,17	1,04

La Fig. 11 donne les courbes de k expérimental et k calculé d'après l'équation proposée.

FIG. N° 11

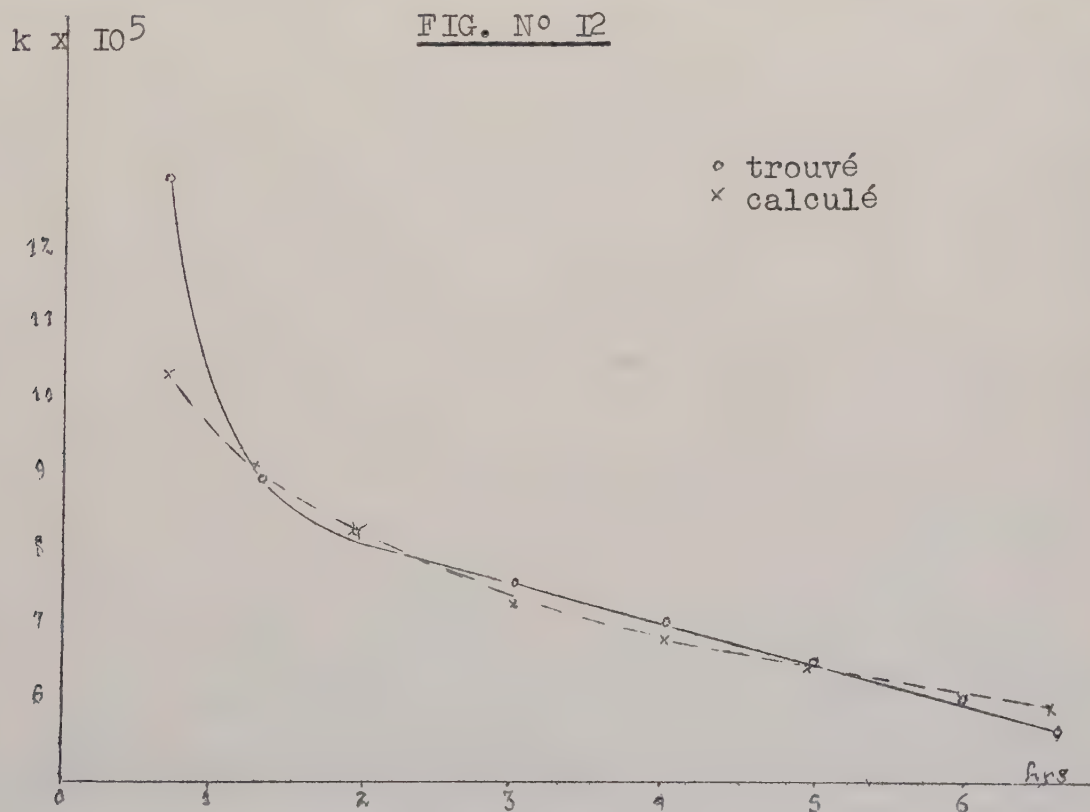


Les expériences effectuées à 60° nous ont permis de dresser le tableau N° 13 et de construire les courbes données sur la fig. 12.

TABLEAU N° 13

DPG + TDI 50 % dans le dioxane à 60° $k = k_0 - \beta \sqrt{p}$ $k_0 = 19,3 \times 10^{-5}$
 $\beta = 15,7 \times 10^{-5}$

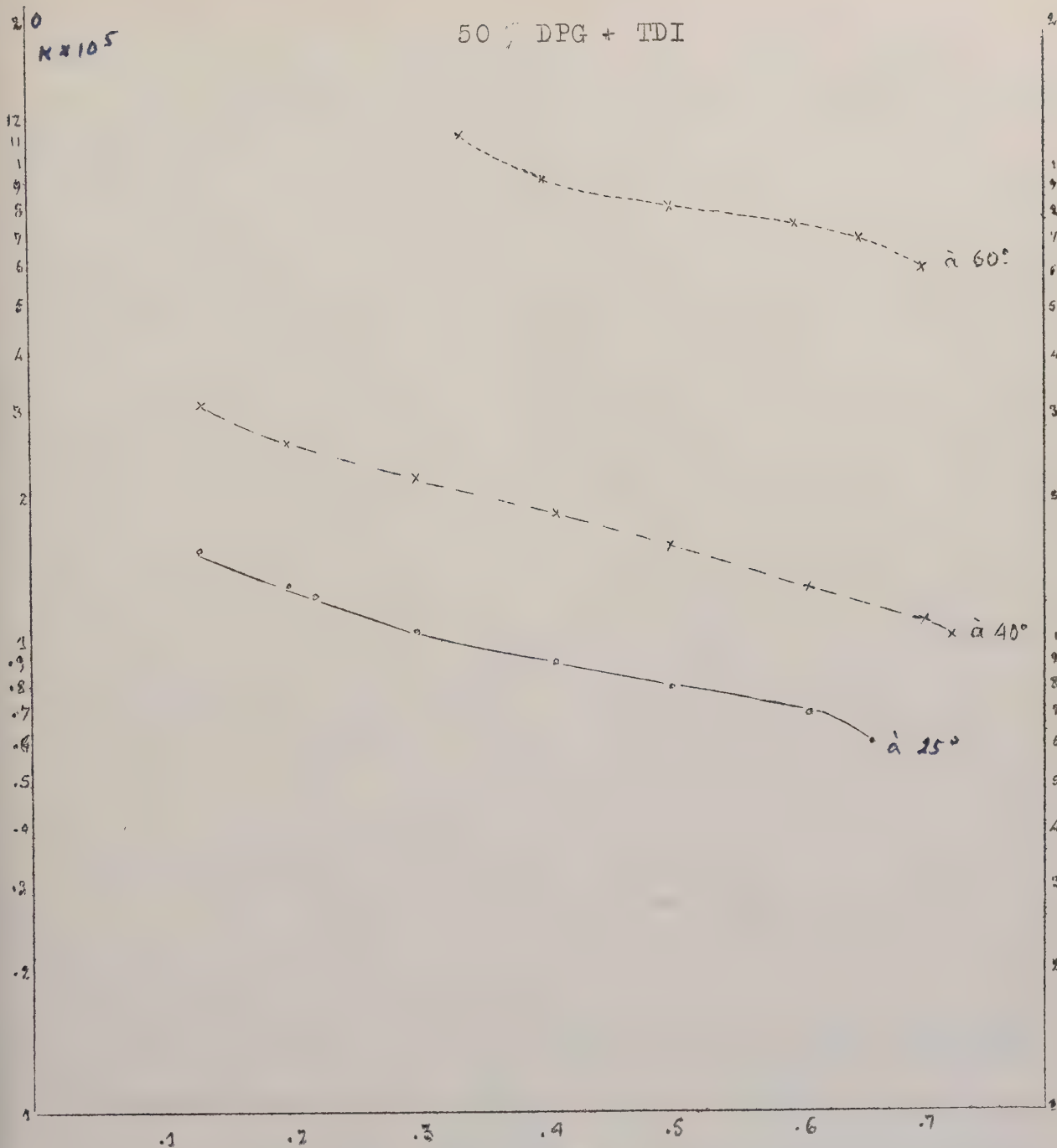
Temps	0 39m.	1 hr. 16 m.	1 hr. 56 m.	3 hrs. 1 m.	4 hrs. 1 m.	5 hrs. 1 m.	6 hrs. 1 m.	6 hrs. 41 m.
p	0,327	0,396	0,482	0,571	0,623	0,656	0,683	0,693
$k \cdot 10^5$ Exp.	12,9	9	8,35	7,68	7,22	6,66	6,25	5,85
$k \cdot 10^5$ Cal.	10,35	9,4	8,4	7,36	6,9	6,61	6,3	6,2



Dans la figure 13 sont données les courbes représentant les variations de la constante de vitesse de la réaction en fonction du degré d'avancement de la polymérisation obtenues expérimentalement à différentes températures.

FIG. N° 13

50 DPG + TDI



Il est donc évident d'après l'ensemble de ces résultats que k étudié comme la constante de vitesse d'une réaction du deuxième ordre ne peut être considérée comme invariable dans les cas qui font l'objet de notre étude. Nous allons voir par la suite qu'une discussion au sujet des collisions entre les différentes molécules nous amènera à une conclusion analogue.

Arrhenius a exprimé la constante de vitesse d'une réaction par l'équation :

$$k = se^{\frac{-E}{RT}}$$

où s est le facteur de collision ;

E est l'énergie d'activation d'une molécule-gramme
exprimé en calories ;

R est la constante du gaz parfait ;

T est la température absolue à laquelle s'effectue la
réaction.

Pour certains types de réactions bimoléculaires dans lesquels les particules réagissantes peuvent être considérées comme sphériques et sans énergie interne, on peut identifier s de l'équation précédente avec le nombre réel des collisions.

La valeur réelle de s peut être déterminée d'après la relation suivante établie par Boltzmann,

$$s_{1,2} = 2 \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{RT}{M}} \sigma_{1,2} \quad (11)$$

qui donne le nombre de collisions d'une molécule d'un des corps réagissants avec les particules du second corps réagissant N_2 contenus dans un cm. cube.

Dans cette équation :

$$\sigma = r_1 + r_2$$

r_1 et r_2 étant les rayons respectifs des deux groupements réagissants en cm.

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{la masse moléculaire réduite en gr.}$$

k est la constante de Boltzmann.

Si nous avons N_1 particules du premier type, l'équation précédente s'écrit :

$$s_{nln2} = 2 \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{KT}{M}} \sigma^2 N_1 N_2 \quad (I2)$$

Il faut remarquer que dans cette équation N_1 et N_2 sont les nombres des molécules par cc.

Lorsqu'on utilise des quantités stoechiométriques des corps réagissants avec $r_1 = r_2 = r_0$, l'équation (I2) devient

$$s = 2 \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{KT}{M}} \sigma^2 \frac{N_0^2}{4} = 4\sqrt{\pi} \sqrt{\frac{KT}{M_0}} r_0^2 N_0^2 \quad (I3)$$

$\frac{N_0}{2}$ étant le nombre des molécules de chaque corps réagissant par 1 cc. Au cours de la réaction, le nombre des molécules réagissantes change en $N_p = N_0(1-p)$.

Si nous supposons que

- 1/ les corps réagissants sont des sphères ;
- 2/ la densité du polymère est égale à la densité moyenne du mélange des deux corps réagissants, alors

$\sigma = r_1 + r_2$ devient aussi une fonction du degré d'avancement de la polymérisation. On a d'autre part :

$$\frac{r_p}{r_0} = \sqrt[3]{\frac{M_n}{M_0}} = \sqrt[3]{\frac{M_0}{1-p}} = \sqrt[3]{\frac{1}{1-p}}$$

d'où :

$$r_p = \sqrt[3]{\frac{r_0}{1-p}}$$

où r_p est le rayon du polymère au degré de polymérisation p
 r_0 est le rayon moyen des monomères.

En considérant la réaction seulement entre les polymères

moyens, on suppose que le système est formé de p-polymères.

L'équation (I2) devient alors :

$$s_{pp} = 2 \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{KT}{M}} \left(\frac{2r_0}{\sqrt{1-p}} \right)^2 \frac{N_0^2}{4} (1-p)^2 \quad (I4)$$

Le poids moléculaire réduit change aussi avec le degré d'avancement de la polymérisation.

$$\bar{M} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

$$\bar{M} = \frac{M_n^2}{2M_n}$$

$$M_n = \frac{M_0}{1-p}$$

$$\bar{M} = \frac{\frac{M_0^2}{(1-p)^2}}{2 \frac{M_0}{1-p}} = \frac{\frac{M_0^2}{(1-p)^2}}{2M_0} \frac{(1-p)}{(1-p)^2} = \frac{M_0}{2(1-p)}$$

En portant la valeur obtenue pour $\bar{M}$ dans l'équation (I4), cette équation devient :

$$s_{pp} = 2 \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{KT}{M_0}} \cdot \sqrt{\frac{4r_0^2}{2(1-p)}} \cdot \frac{N_0^2}{4} (1-p)^2$$

$$s_{pp} = 4 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{KT}{M_0}} r_0^2 N_0^2 (1-p)^{11/6} \quad (I5)$$

Lorsque $p = 0$, nous retrouvons de nouveau l'équation (I3). On peut donc écrire :

$$\frac{s_{pp}}{s_{00}} = (1-p)^{11/6} \quad (I6)$$

Dans tout ce qui précède nous avons considéré que toute collision donne lieu à une réaction. Lorsqu'on fait intervenir dans la cinétique de la réaction la notion de molécules actives, il ne saurait être ainsi : seulement les collisions entre ou près des groupes actifs peuvent donner lieu à une réaction. Si nous

supposons en première approximation que la surface active de la molécule du polymère ne change pas avec sa croissance, nous avons les relations suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{Surface réagissante partielle du monomère} & \frac{A}{4\pi r_0^2} \\ \text{Surface réagissante partielle du polymère} & \frac{A \sqrt[3]{(1-p)^2}}{4\pi r_0^2} \end{array}$$

Le rapport entre la surface active et la surface totale peut être, en première approximation, assimilé à un facteur stérique.

Le rapport des collisions serait donné donc par l'expression :

$$\frac{s_{pp}}{s_{co}} = (1-p)^{11/6} \cdot (\sqrt[3]{1-p})^2 = (1-p)^{15/6} \quad (17)$$

si tout le système est constitué de polymères p seulement.

Dans tous les calculs que nous venons d'exposer, les collisions sont considérées comme des actions simples. Il est cependant connu que pendant chacune des collisions les deux molécules qui entrent en collision sont incluses dans un ensemble enveloppé par le milieu environnant et peuvent exécuter des oscillations mutuelles. RABINOWITCH et WOOD (14) ont étudié cette question et arrivent à la conclusion que la fréquence de ces oscillations aurait un effet sur la cinétique de la réaction. Certainement, avec l'élargissement de la molécule du polymère et l'augmentation de la viscosité, il y a une possibilité d'augmentation des effets secondaires. Le nombre des oscillations va varier à mesure que le degré d'avancement de la polymérisation change. Si cette va-

riation est une fonction de la longueur de la chaîne, c'est-à-dire de la circonférence du polymère, on peut modifier l'équation précédente ainsi :

$$\frac{s_{pp}}{s_{oo}} = (1-p)^{15/6} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{1-p}} = (1-p)^{13/6} \quad (18)$$

Nous avons ainsi :

$$s = f_1(p) \cdot f_2(p) \cdot f_3(p)$$

On peut considérer :

$f_1(p)$ comme une fonction du volume

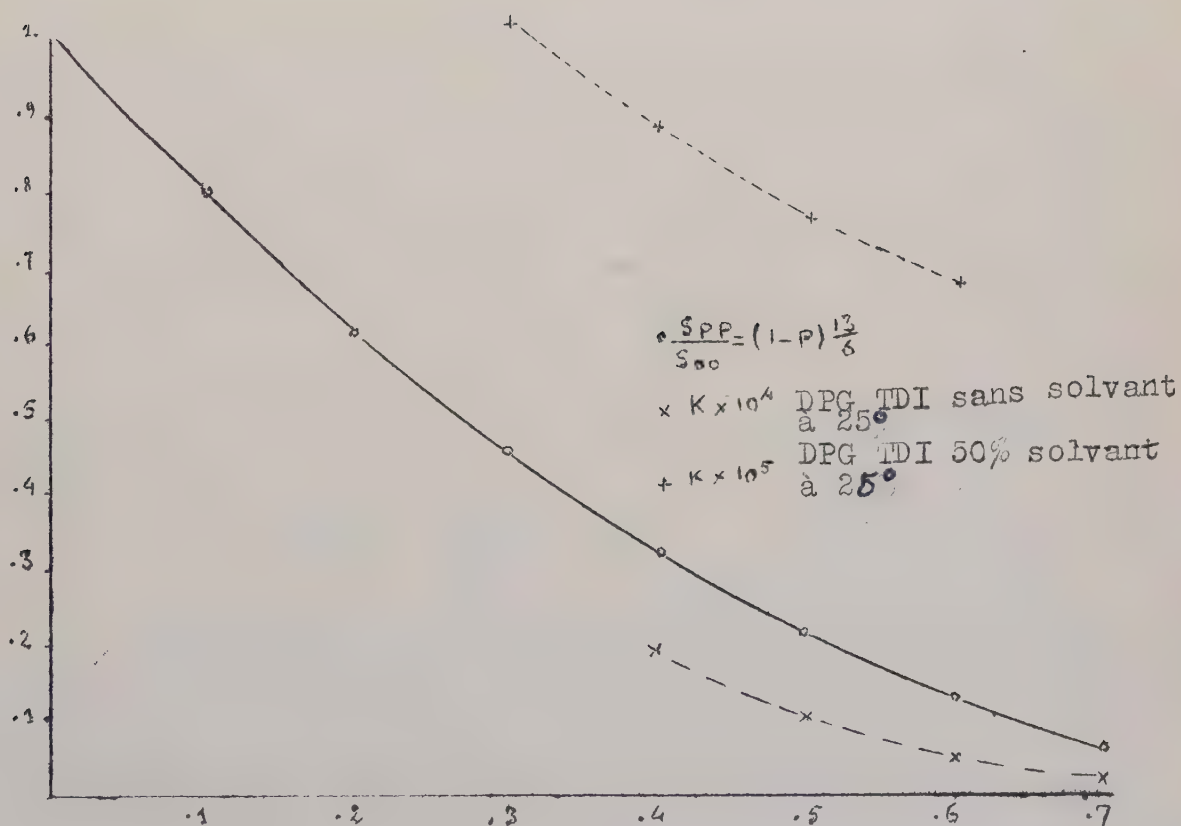
$f_2(p)$ comme une fonction de la surface

$f_3(p)$ comme une fonction de la longueur du polymère.

Il est donc évident que la proposition que le nombre de collisions ne change pas avec la croissance de la molécule n'est pas correcte. A mesure que le degré de polymérisation augmente, il est naturel de penser que le nombre des collisions entre les molécules va diminuer. Si, en plus, nous admettons en première approximation comme un facteur stérique le rapport entre la surface du groupe actif et la surface totale du polymère, les variations du rapport entre s_{pp} et s_{oo} donnent une grande diminution des collisions qui sont susceptibles de donner lieu à une réaction. Les collisions entre les corps réagissants diminuent et le nombre des réactions qui se produisent évoluent dans le même sens. On pourrait penser évidemment que la constante de vitesse de la réaction étudiée va diminuer avec le temps. En même temps, naturellement, la vitesse de la réaction va baisser avec le degré de polymérisation.

Les courbes données sur la figure I4, qui représentent les valeurs obtenues par les calculs indiqués précédemment, permet de nous faire une idée du parallélisme de la constante de la vitesse trouvée et du nombre des collisions calculées.

FIG. N° I4



3.- ENERGIE D'ACTIVATION.

La réaction entre le dipropenylglycol et le toluylène diisocyanate a été étudiée à différentes températures dans le but de déterminer l'énergie d'activation de ce processus.

En admettant la conception d'Arrhenius qui considère la molécule activée comme le seul isomère capable d'entrer en réaction, on peut écrire la constante de vitesse de la réaction sous la forme :

$$k = se^{-\frac{E}{RT}}$$

Seulement, les molécules qui possèdent une énergie égale ou supérieure à l'énergie d'activation $\frac{E}{N}$ sont capables de réagir. L'influence de la température nous donne justement un moyen de calculer les valeurs de E. Il est universellement connu que la constante de vitesse d'une réaction augmente avec la température et c'est en basant sur cette augmentation que l'on peut connaître E. Nous pouvons, en effet, écrire l'équation d'Arrhénius sous la forme :

$$\ln k = \text{constante} - \frac{E}{RT}$$

En dérivant cette équation par rapport à la température, on obtient :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

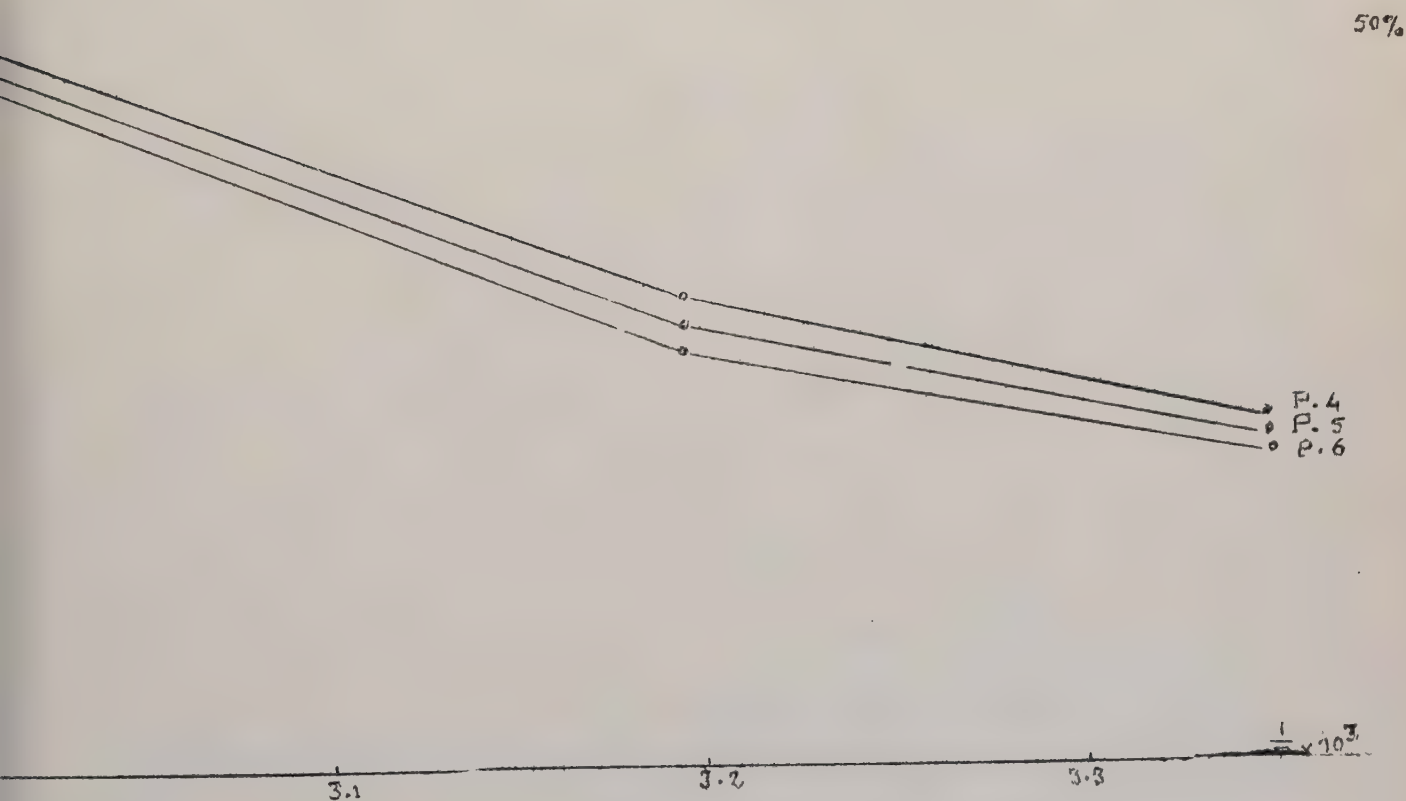
On voit bien qu'en traçant la courbe de $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$, la pente de la droite obtenue va nous donner la valeur de $-\frac{E}{2,3RT}$ d'où on peut immédiatement calculer E.

La réaction qui nous préoccupe présentement a été étudiée

a trois températures différentes : 25°, 40° et 60°. Les résultats obtenus expérimentalement nous ont permis de calculer les valeurs de k correspondantes, ce qui permet de construire les courbes données sur la figure I5.

FIG. N° I5

DPG + TDI 50% dans le Dioxane



Pour pouvoir calculer effectivement E d'après la méthode graphique, on suppose généralement que E ne varie pas avec la température, ce qui évidemment n'est pas rigoureusement exact, et on voit sur la figure I5 qu'expérimentalement nous n'avons pas une droite entre deux températures suffisamment éloignées. Nous pouvons cependant calculer les valeurs de E pour des intervalles de température plus restreints.

Les tableaux suivants nous donnent l'énergie d'activation calculée par les courbes précédant aux degrés d'avancement de polymérisation différents à 25-40° (I4), 40-60° (I5) et 25-60° (I6).

TABLEAU N° I4

$p = .4$	$E = 8,850$ cal. par mol.
$p = .5$	$E = 8,260$ cal. par mol.
$p = .6$	$E = 7,630$ cal. par mol.

TABLEAU N° I5

$p = .4$	$E = 16,800$ cal. par mol.
$p = .5$	$E = 17,300$ cal. par mol.
$p = .6$	$E = 18,150$ cal. par mol.

TABLEAU N° I6

$p = .4$	$E = 13,350$ cal. par mol.
$p = .5$	$E = 13,380$ cal. par mol.
$p = .6$	$E = 13,500$ cal. par mol.

Il est donc évident que l'énergie d'activation varie avec la température et cette variation est justement dans le sens d'une augmentation avec la température.

o

4.- V I S C O S I T E

Toutes les solutions de polymères sont caractérisées par une viscosité élevée. Il nous semble intéressant d'arrêter notre attention plus spécialement sur les questions concernant la viscosité dans le présent travail, parce qu'il existe des relations bien définies entre le poids moléculaire des polymères, c'est-à-dire le degré de polymérisation et la viscosité. En dehors des conditions expérimentales de mesure, trois facteurs importants influent sur la viscosité des solutions de polymères :

1°/ Le poids moléculaire du polymère.

2°/ La concentration de la solution.

3°/ La possibilité de solvatation et d'agglomération.

Dans le premier point il est à remarquer que les mesures viscosimétriques permettent la détermination du poids moléculaire d'un polymère homogène ou bien la distribution des poids moléculaires d'un polymère hétérogène. Si les mesures de viscosité sont faites durant la réaction, elles peuvent donner des renseignements au sujet de l'ordre de la réaction, la constante de vitesse de la réaction et le degré d'avancement de la polymérisation.

Le deuxième point suggère qu'en effectuant des mesures de

viscosité à différentes concentrations, on peut obtenir des données qui permettent d'établir des conclusions sur le poids moléculaire du polymère ainsi que sur la forme de la particule du polymère.

Et dans le troisième point, nous avons à considérer que les interactions entre le solvant et le solute ont un effet important sur la viscosité de la solution.

Si l'on désigne par η la viscosité d'une solution de polymère, et par η_0 la viscosité du solvant pur, le rapport de η sur η_0 est généralement appelé la viscosité relative η_r . On peut définir aussi une viscosité spécifique comme étant

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

La viscosité spécifique dépend de la concentration et à l'exception des concentrations très basses et très élevées, la variation de la viscosité spécifique avec la concentration est une droite qui est caractéristique pour un polymère donné dans une solution. Le point où la courbe $\eta_{sp} = f(c)$ coupe l'ordonnée est appelé par Kraemer "viscosité intrinsèque" : $[\eta_{sp}]$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta}{c} = [\eta_{sp}]$$

Le rapport η_{sp}/c à une concentration donnée est appelée "la viscosité réduite". Comme la forme logarithmique de η dépend aussi de la concentration, c'est aussi une forme convenable pour l'extrapolation. Puisque la viscosité intrinsèque a la dimension d'un volume spécifique, généralement en pratique, on prend 100 cc comme unité de volume et η_{sp} est exprimé en unités de 100 cc de solution/gr.

VARIATIONS DE LA VISCOSITE AVEC LA CONCENTRATION

En 1906, Einstein, en considérant le cas des solutions diluées qui contiennent des particules sphériques, a déduit la formule :

$$\eta_{sp} = 2,5 \varphi$$

φ est le rapport du volume total du solute sur le volume du solvant.

Cependant, Einstein n'a pas considéré l'interaction du solute-solute. E. GUTH, R. SIMHA et O. GOLD (15, 16), considérant l'interaction entre les particules sphériques, ont proposé la formule suivante :

$$\eta_{sp} = 2,5 \varphi + 14,1 \varphi^2$$

Cette formule est valable pour des concentrations plus hautes que celles d'Einstein.

Melle SUTRA (17) a donné dans sa Thèse, aussi, une extension dans la formule d'Einstein en calculant le deuxième terme du développement et elle arrive à l'équation :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi - 3,5\varphi^2)$$

Si le polymère est fractionné et la viscosité des différentes fractions déterminée, on trouve que les fractions donnent une série de lignes droites (jusqu'à une certaine limite de concentration) dont la pente augmente avec le poids moléculaire suivant la relation : (18)

$$\eta_{sp/c} = [\eta] + a_2 c$$

où le premier terme est la viscosité intrinsèque ($c = 0$) et le deuxième membre de l'équation exprime les interactions entre les molécules dissoutes.

M. L. HUGGINS (19) trouve pour a_2 la relation suivante :

$$a_2 = k^1 [\eta]^2$$

k^1 dépend du polymère et du solvant et est indépendant du poids moléculaire. Pour des polymères linéaires dans de bons solvants, k^1 prend des valeurs entre 0,3 et 0,4. L'équation fondamentale devient alors

$$\eta_{sp/c} = [\eta] + k^1 [\eta]^2 c$$

A.F. MARTIN et M.L. HUGGINS (20) ont modifié cette équation :

$$\eta_{sp/c} = [\eta] e^{k^1 [\eta] c}$$

VISCOSITE ET POIDS MOLECULAIRE

La méthode de détermination du poids moléculaire, à l'aide de l'étude de la viscosité des solutions diluées, est très utilisée à cause de sa facilité. Cependant, ce n'est pas une méthode absolue et elle doit être mise en corrélation avec d'autres méthodes, tels que des dosages ou des mesures de pression osmotique.

Staudinger a été le premier à proposer une relation quantitative entre la viscosité spécifique d'une solution et le poids moléculaire du polymère qui s'exprime par l'équation :

$$\eta_{sp}/c = KM$$

Cette expression n'est malheureusement vraie que dans un domaine étroit de concentration. On a proposé de nombreuses modifications parmi lesquelles deux semblent être les plus acceptables :

$$[\eta] = KM + \text{constante}$$

$$[\eta] = KM^{\beta}$$

Les constantes K et β de cette dernière équation varient suivant les différents polymères et les différents solvants dans lesquels ils sont dissous.

RELATION ENTRE LA VISCOSITE ET LE DEGRE
D'AVANCEMENT DE LA POLYMERISATION

Lors de l'étude de la réaction entre le dipropenylglycol et le toluylène diisocyanate, nous avons porté notre attention sur les variations de la viscosité à mesure que la réaction progresse. Avec le temps, c'est-à-dire avec l'augmentation du degré de polymérisation, la viscosité augmente. Les mesures précises effectuées pendant les différentes étapes de cette réaction nous ont permis de déceler une relation régulière entre la viscosité relative et le degré d'avancement de la polymérisation p . Cette relation peut être donnée sous la forme :

$$\log \eta_{\text{relrel}} = A \sqrt{c} \left(\sqrt{\frac{1+p}{1-p}} - 1 \right) \quad (I9)$$

où η_{relrel} est le rapport entre la viscosité mesurée de la solution pendant la réaction divisée par la viscosité de la solution à temps zéro.

L'équation empirique que nous venons d'écrire se justifie par les courbes trouvées expérimentalement.

Les résultats obtenus de la réaction à 25° sont donnés dans le tableau N° I7.

TABLEAU N° I7

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°

p de la courbe	0,10	0,13	0,22	0,272	0,305	0,49	0,554	0,623	0,66
η_{relrel}	1,078	1,222	1,468	1,7	2,003	3,245	4,23	6,05	12,4
$\log \eta_{\text{relrel}}$	0,0327	0,0871	0,167	0,23	0,302	0,511	0,626	0,782	1,111

En effet, si nous portons en ordonné le $\log \eta_{\text{relrel}}$, et en abscisse l'expression $\sqrt{\frac{1+p}{1-p}} - 1$, nous obtenons une droite comme cela est montré sur les figures I6 et I7. Dans le cas présent

A=1. Nous verrons dans d'autres cas que A prend des valeurs différentes.

50.

DPG TDI 50% dans le Dioxane à 25°

FIG. N°16

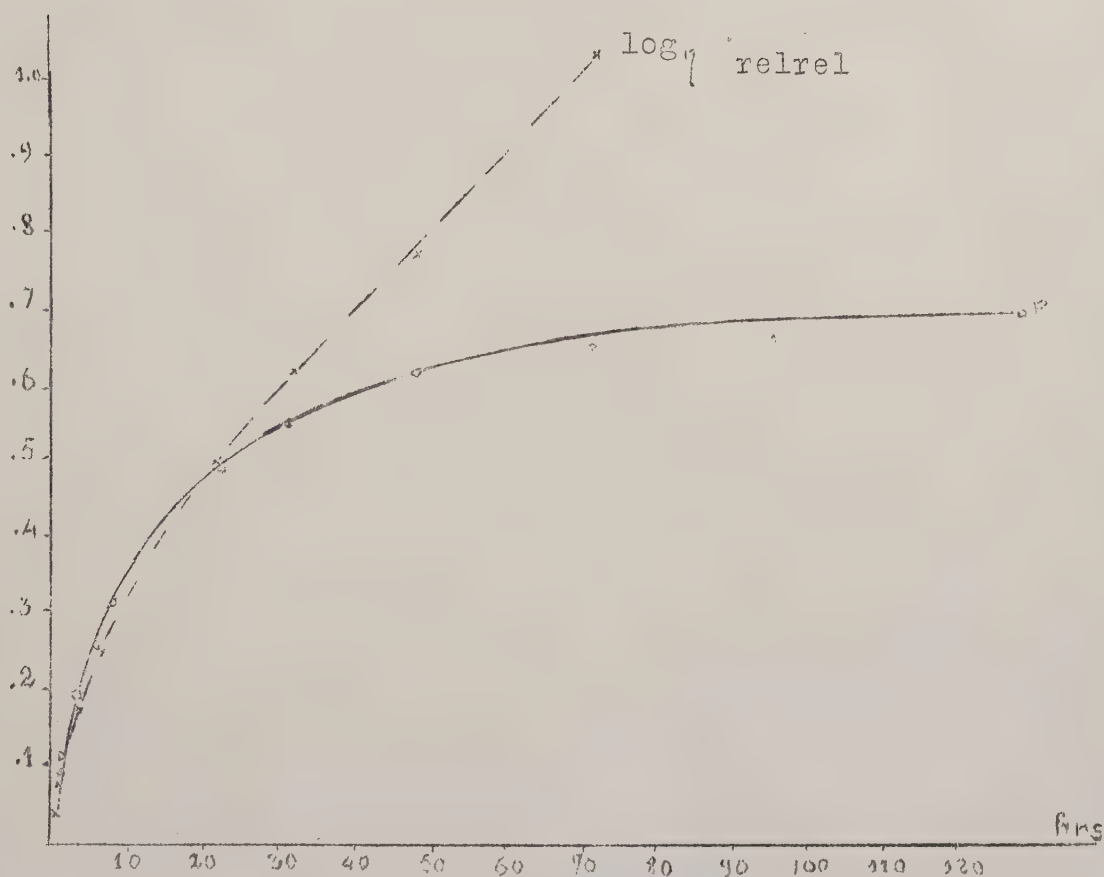
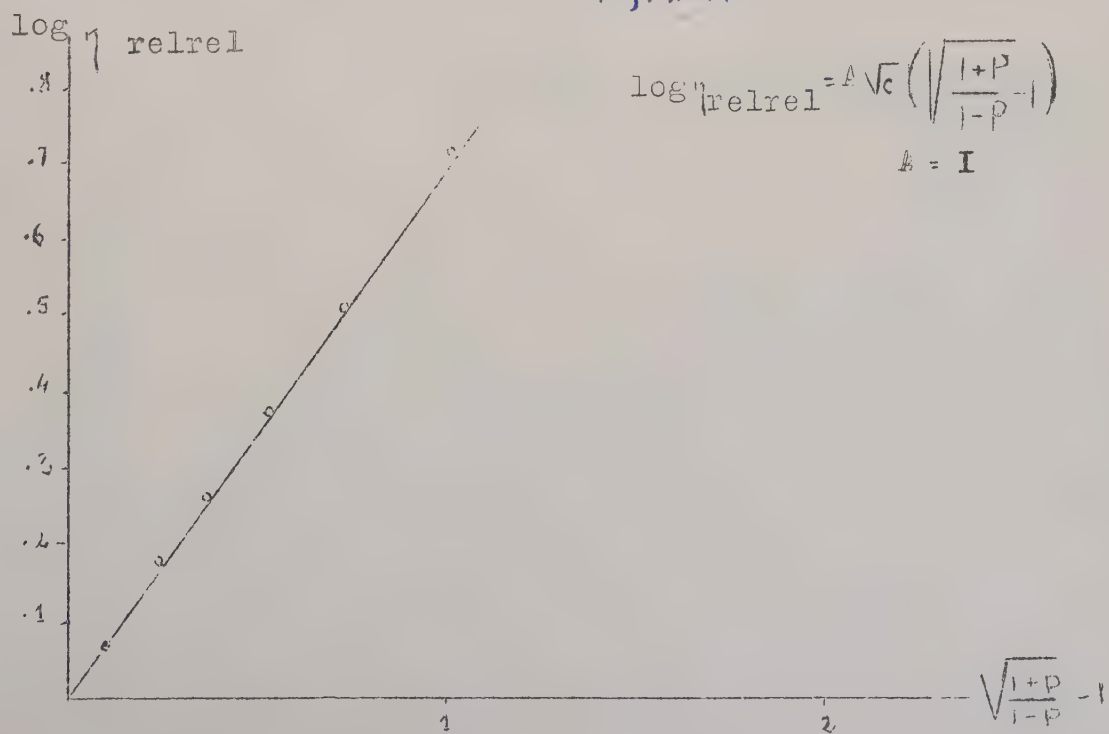


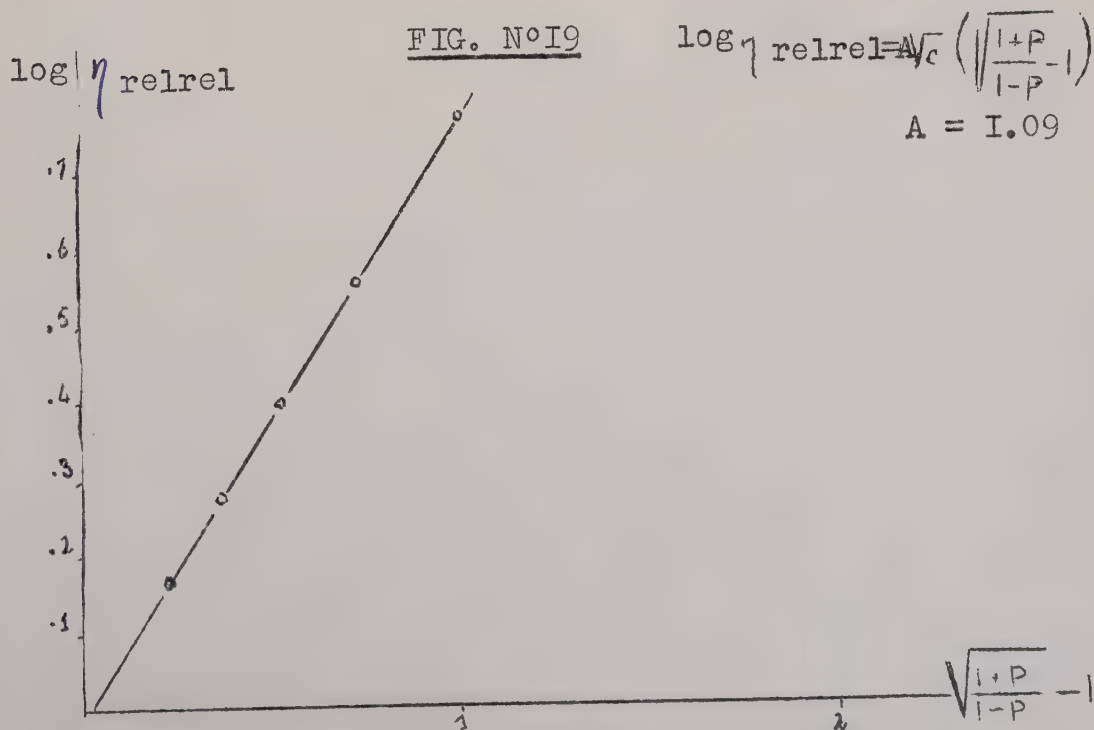
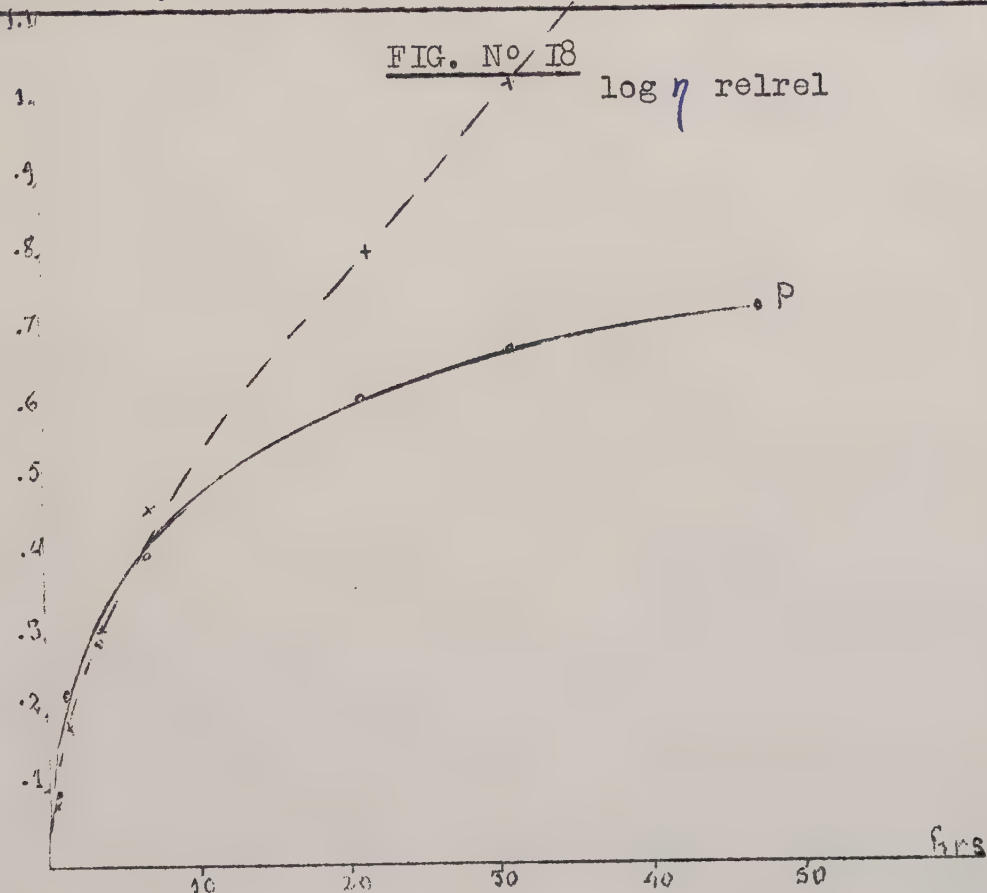
Fig. N°17



A 40° nous obtenons les résultats donnés dans le tableau N°18 et les figures 18 et 19. $A = 1,09$.

TABLEAU N° 18

p de la crbe	0,135	0,24	0,312	0,404	0,523	0,68	0,725
η relrel	1,2	1,54	2,1	2,98	6,43	10,8	24,4
log η relrel	0,0792	0,1875	0,3222	0,4742	0,8082	1,0333	1,387



A 60° nous obtenons les résultats donnés dans le tableau
N°19 et les figures 20 et 21. $A = 0,895$. TABLEAU N° 19

p de la	.28	.34	.377	.443	.514	.552	.603	.643	.668	.682	.691
courbe											
η_{relrel}	1,465	1,765	2,03	2,43	3,04	3,46	4,43	5,36	6,12	6,65	7,18
$\log \eta_{relrel}$	.1658	.2467	.3075	.3856	.4829	.5391	.6484	.729	.787	.823	.856

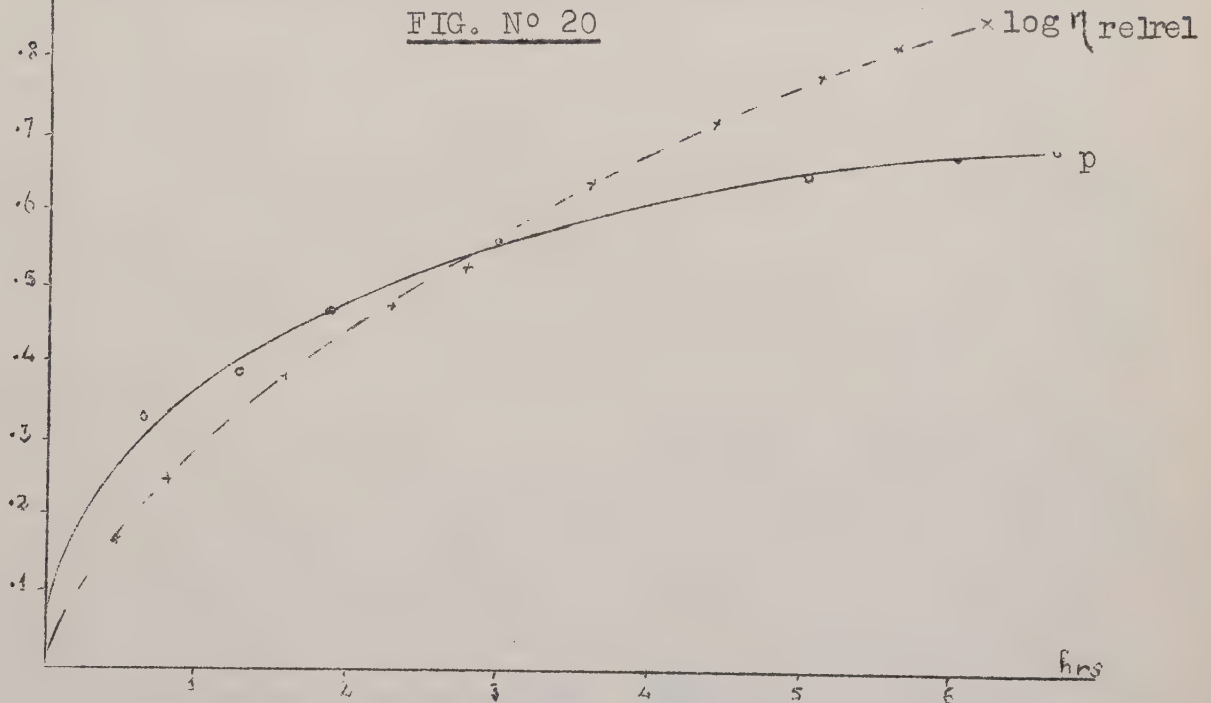
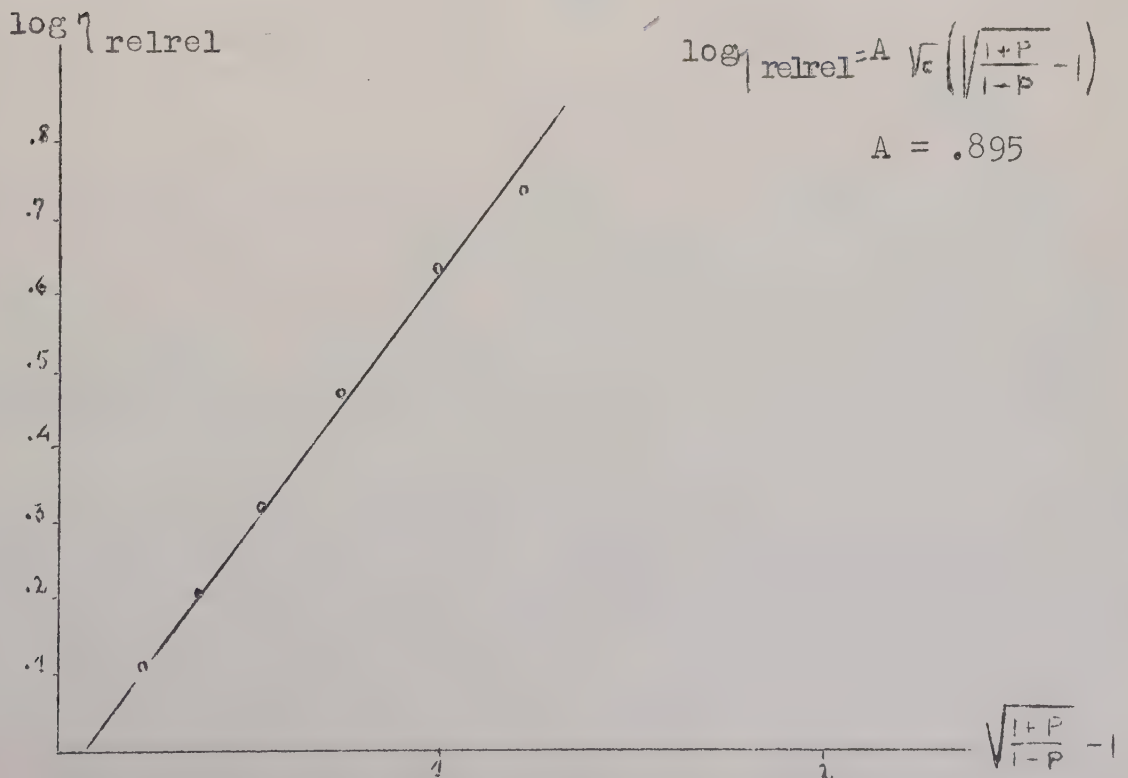


Fig. N° 21



RELATION ENTRE LA VISCOSITE ET LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA REACTION

Dans la réaction qui nous préoccupe actuellement, nous avons pu mettre en évidence une interdépendance entre la viscosité et la vitesse de la réaction. Avec l'augmentation de la viscosité, c'est-à-dire à mesure que la réaction de polymérisation progresse, la vitesse de cette réaction diminue. Les mesures de viscosité à degré de polymérisation différent nous ont permis de dégager une loi empirique entre la viscosité et la constante de vitesse de la réaction. Si nous traçons la courbe représentant la variation de la constante de vitesse k en fonction du degré d'avancement de la polymérisation p en portant en abscisse k et en ordonné p avec les données obtenues expérimentalement, nous pouvons comparer cette courbe à celle que l'on obtient lorsque les valeurs de k sont calculées d'après l'équation empirique que nous proposons :

$$k = \frac{B}{\sqrt{p} \sqrt{\eta}} \text{ relrel} \quad (20)$$

Cette équation permet de déterminer k à partir de la mesure de la viscosité à un degré d'avancement de la réaction donnée. Dans la réaction entre le dipropenylglycol et le toluylène diisocyanate, la valeur de la constante B est $0,632 \cdot 10^{-5}$.

Sur le tableau N° 20 sont données les valeurs qui représentent les variations de k obtenues expérimentalement d'une part, et les valeurs de k calculées d'après la formule proposée,

d'autre part. Les résultats suivants ont été obtenus à 25°.

$$B = 0,632 \cdot 10^{-5}.$$

TABLEAU N° 20

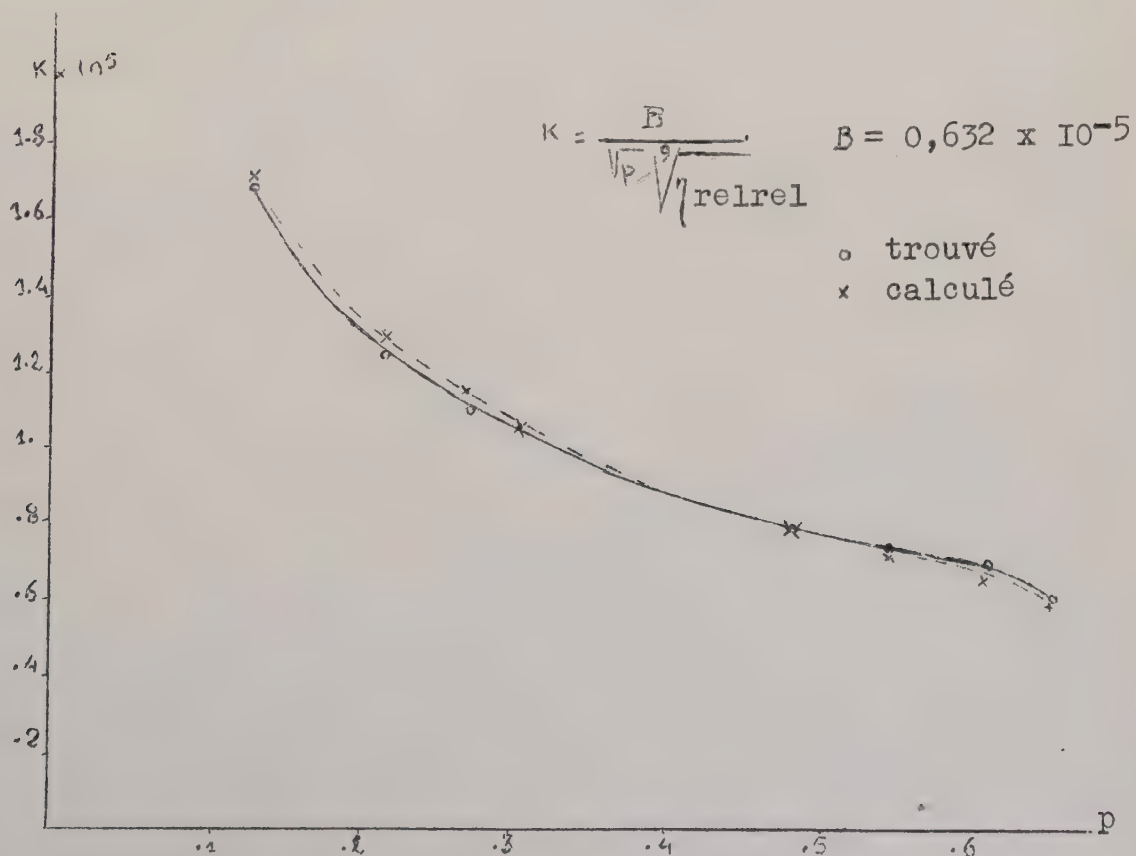
DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°

p	0,13	0,22	0,272	0,305	0,49	0,554	0,623	0,66
k. 10 ⁵ de la courbe	1,68	1,25	1,10	1,06	0,790	0,735	0,68	0,60
k. 10 ⁵ calculé	1,71	1,29	1,14	1,06	0,790	0,723	0,66	0,58

A la figure 22, les courbes représentent les valeurs trouvées et calculées.

FIG. N° 22

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 25°



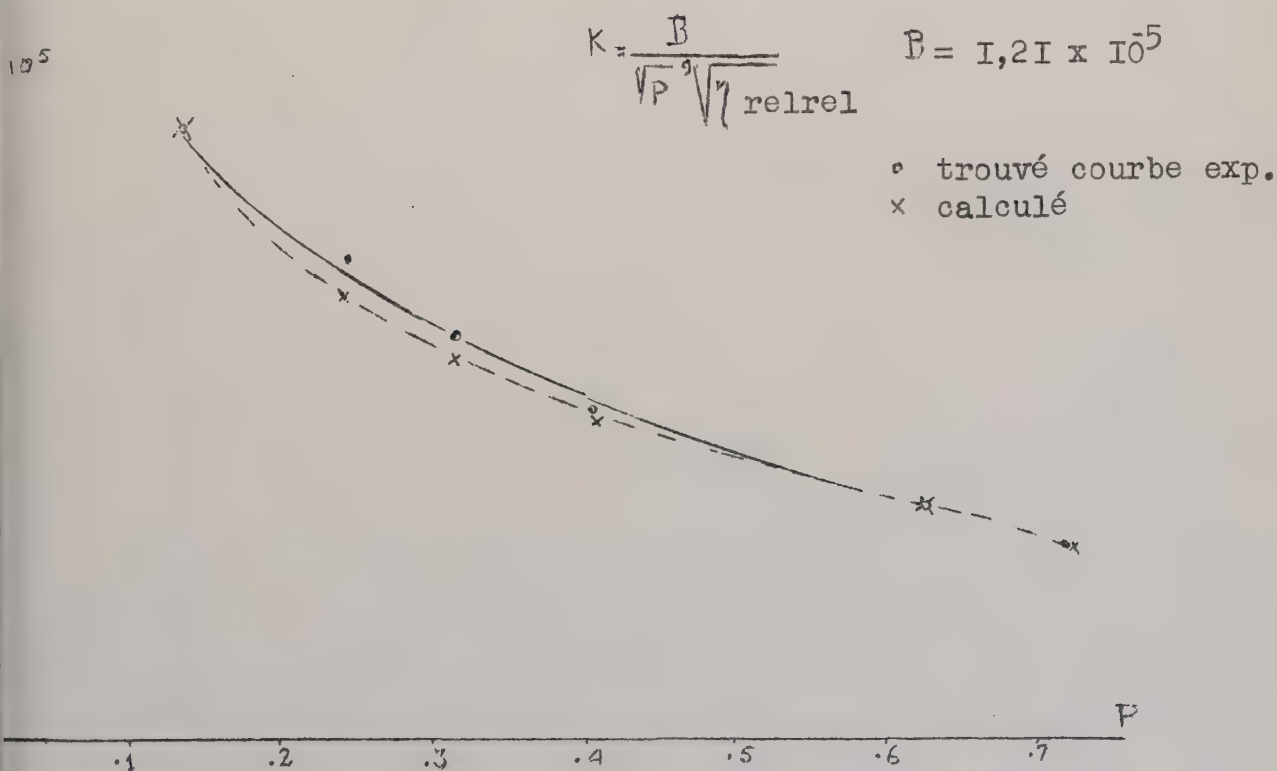
Les mesures effectuées à 40° sont données dans le tableau N° 21 et la figure 23. $B = 1,21 \cdot 10^{-5}$.

TABLEAU N° 21

p	0,135	0,24	0,312	0,404	0,623	0,681	0,725
γ_{relrel}	1,2	1,54	2,1	2,98	6,43	10,8	24,4
$k \cdot 10^5$ de la courbe	3,25	2,56	2,10	1,73	1,26	1,10	1,02
$k \cdot 10^5$ calculé	3,24	2,35	2,00	1,68	1,25	1,12	0,99

FIG. N° 23

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 40°



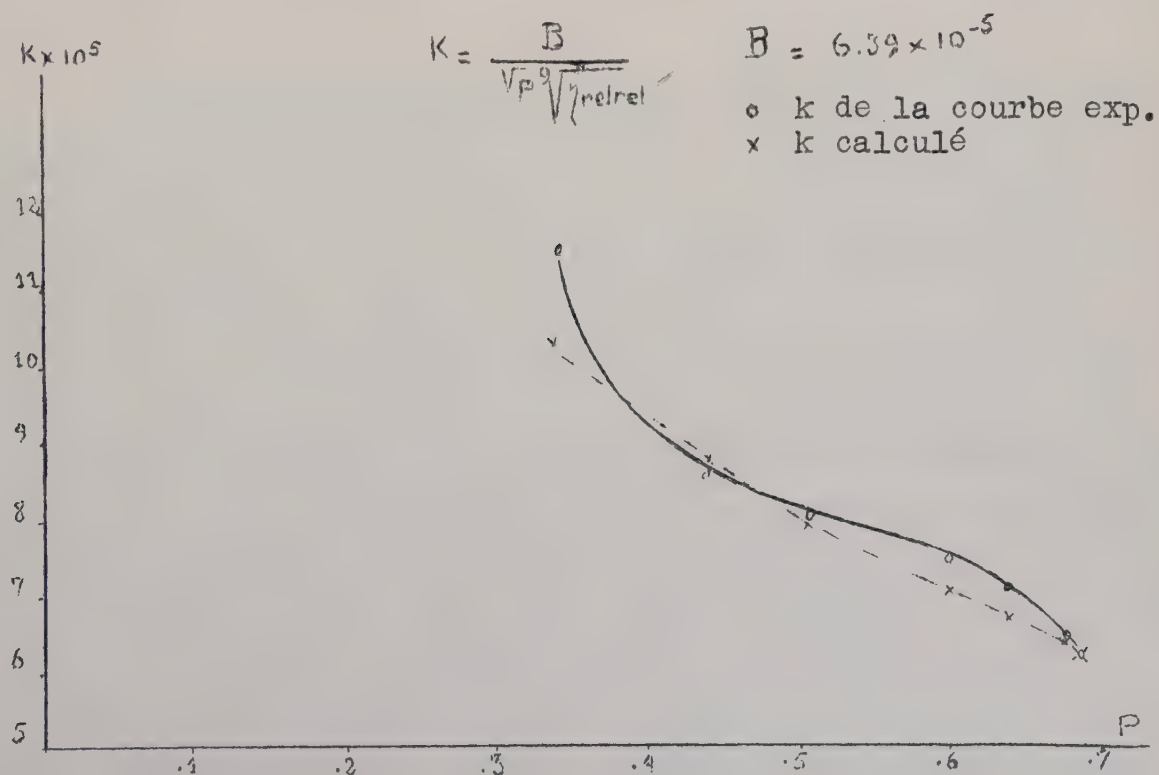
Les résultats obtenus à 60° sont donnés dans le tableau N° 22 et sur la figure 24. $B = 6,39.10^{-5}$.

TABLEAU N° 22

p	0,28	0,34	0,443	0,514	0,603	0,643	0,682	0,691
relrel	1,465	1,765	2,43	3,04	4,43	5,36	6,65	7,18
$k.10^4$ de la courbe		11,5	8,54	7,98	7,4	7,02	6,4	6,18
$k.10^4$ calculé	11,55	10,3	8,70	7,87	6,96	6,64	6,29	6,2

FIG. N° 24

DPG + TDI 50 % dans le Dioxane à 60°



5.- ORDRE DE LA REACTION

La cinétique chimique se préoccupe de la vitesse de la réaction et des étapes intermédiaires par lesquelles la réaction finale est obtenue. A cause du grand nombre de facteurs variables, le problème de la cinétique est extrêmement difficile. Il y a des réactions qui permettent facilement un traitement mathématique, mais la plupart des procédés comprennent deux ou plusieurs réactions qui se déroulent simultanément. Des traces de catalyseurs peuvent changer totalement la vitesse et il est difficile d'obtenir des résultats reproductibles. En chimie organique, la plupart des réactions sont lentes, et la vitesse relative de la réaction est de la plus haute importance. Le déroulement de la réaction dépend de la réaction la plus lente entre les réactions partielles qui la composent.

Les réactions sont divisées en plusieurs ordres, comme suit.

Les réactions monomoléculaires sont celles où une seule molécule réagit à un instant donné en se décomposant ou en subissant un réarrangement dans une autre forme. La constante de vitesse de la réaction s'écrit :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

On peut définir une réaction aussi en déterminant la valeur de k pour une demi-période, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la moitié du matériel donné réagisse.

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0/2} = \frac{1}{t} \ln 2 = \frac{0,693}{t}$$

Dans la réaction que nous étudions, nous avons en pré-

sence à l'origine deux monomères : glycol et diisocyanate.

La réaction serait bimoléculaire ou du deuxième ordre.

La vitesse de la réaction dépend de la concentration des deux composants, alors la constante de vitesse est donnée par :

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}, \text{ puisque } x = a.p$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{p}{a(1-p)}$$

La constante k a les dimensions d'une concentration réciproque multiplié par le temps réciproque. La demi-période d'une réaction du deuxième ordre aura lieu lorsque $a = 2(a-x) = 2x$.

Par substitution on obtient :

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{a} \quad \text{ou} \quad t \frac{1}{2} = \frac{1}{k_2 a}$$

Il résulte de là que dans les réactions du deuxième ordre la demi-période est généralement inversement proportionnelle à la concentration initiale.

Si la concentration initiale est multipliée par un facteur n , le temps de la demi-période serait divisé par n . C'est un critérium très employé pour une réaction du deuxième ordre.

Très peu de réactions connues sont classées dans le groupe de réactions du troisième ordre. Dans ce cas, la constante de vitesse est donnée par :

$$k_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

Pour la demi-période, nous obtenons :

$$t \frac{1}{2} = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

Les moyens pour déterminer si une réaction est de 1er,

2ème ou 3ème ordre sont très différents.

1°/ Par substitution des résultats obtenus pendant la réaction dans l'équation correspondant de k , on doit obtenir une valeur constante. Sinon, la réaction doit être compliquée par deux ou plusieurs réactions qui se produisent simultanément, où un facteur inconnu entre en jeu.

2°/ Par substitution des données correspondantes dans l'équation de la demi-période et en comparant avec les résultats obtenus expérimentalement.

3°/ En comparant les différentes fonctions de la concentration initiale et le temps de demi-réaction, et en déterminant laquelle de celles qui suivent donne une droite.

a) Les réactions du premier ordre donnent une droite quand le $\log c$ est porté en fonction du temps.

b) Les réactions du deuxième ordre, lorsque les composants sont en quantités stoechiométriques, donnent une ligne droite lorsqu'on porte $\frac{1}{a}$ en fonction du temps.

c) Les réactions du troisième ordre donnent une ligne droite lorsqu'on porte $\frac{1}{a^2}$ en fonction du temps.

Dans le cas que nous étudions, la réaction entre le dipropenylglycol et le toluylène diisocyanate est supposée être du deuxième ordre, puisque nous avons en présence deux molécules qui réagissent pour donner lieu à la polymérisation. C'est une réaction du deuxième ordre, mais on aurait pu penser qu'elle peut devenir une réaction du troisième ordre. Pour qu'il en soit ainsi, il aurait fallu que les polymères formés jouent le rôle de catalyseur.

Examinons comment peut se présenter la possibilité pour qu'une réaction de polymérisation passe d'une réaction du deuxième ordre à une réaction du troisième ordre.

A l'origine, nous aurons :

$$-\frac{dc}{dt} = kC_1C_2$$

Si N_0 est le nombre de molécules réagissantes et A un facteur de proportionnalité entre les concentrations des deux constituants réagissants, nous pouvons écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = k \frac{N_0}{2} \cdot \frac{N_0}{2} \cdot A$$

En posant $B = \frac{A}{4}$, on obtient :

$$-\frac{dc}{dt} = kBN_0^2$$

Si nous voulons maintenant écrire la vitesse de cette même réaction qui se serait transformée en une réaction du troisième ordre, nous aurons pour chaque monomère qui disparaît la formation d'un groupement NH dans le polymère qui peut jouer le rôle de catalyseur. La vitesse de la réaction du troisième ordre s'écrit :

$$-\frac{dc}{dt} = kB(N_0-1)^2 \cdot 1 \quad (21)$$

Lorsque n molécules auront réagi, nous aurons :

$$-\frac{dc}{dt} = kB(N_0-n)^2 n$$

Ce qui peut s'écrire encore :

$$+\frac{dn}{dt} = kB(N_0-n)^2 n$$

ou

$$+\frac{dn}{(N_0-n)^2 n} = kBdt \quad (22)$$

On peut aisément calculer l'intégrale de cette équation.

$$\int \frac{dn}{(N_0-n)^2 n} = \int kBdt$$

$$\frac{1}{N_0(N_0-n)} + \frac{1}{N_0^2} \log \frac{n}{N_0-n} = kBt + \text{Constante} \quad (23)$$

La réaction du troisième ordre commence quand $n = 1$.

En ce moment $t = 0$. En substituant, on obtient :

$$\text{Constante} = \frac{1}{N_0(N_0-1)} + \frac{1}{N_0^2} \log \frac{1}{N_0-1} \quad (24)$$

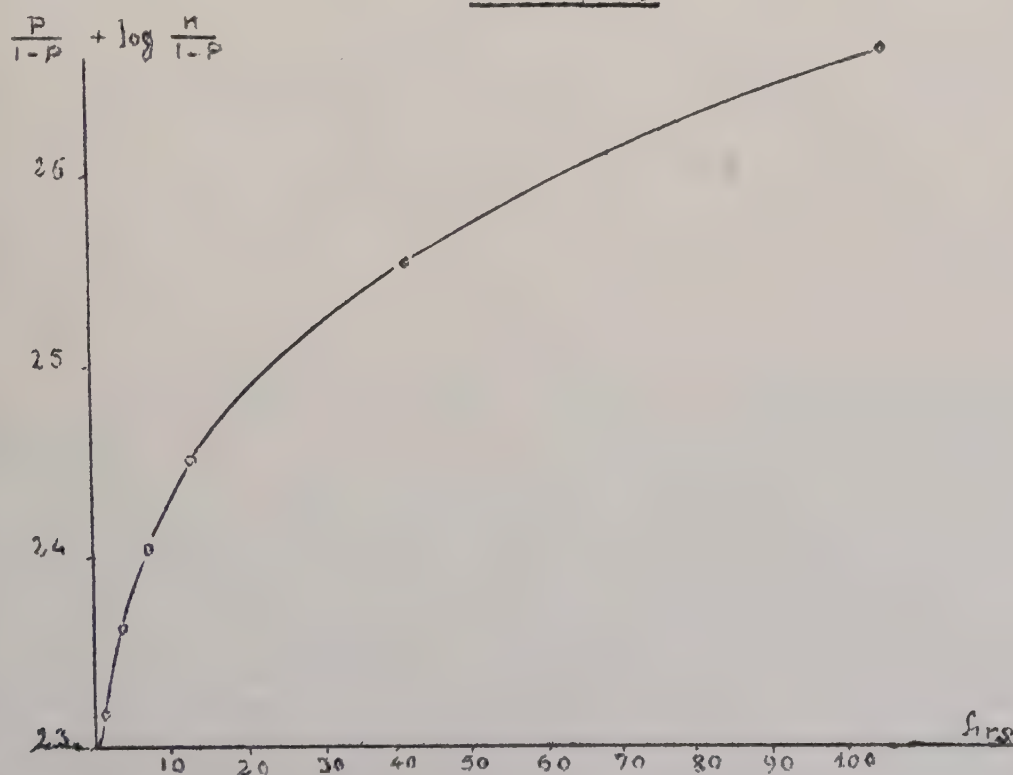
Nous avons d'autre part $\frac{n}{N_0} = p$. En remplaçant et après transformation, nous obtenons :

$$N_0^2 k B t = \frac{p}{1-p} + \log \frac{n}{1-p} \quad (25)$$

$N_0^2 k B t$ étant constant, il faut qu'en portant en ordonné

$\frac{p}{1-p} + \log \frac{n}{1-p}$ et le temps en abscisse, on puisse obtenir une droite pour que la réaction étudiée soit une réaction du troisième ordre. La figure 25 donne la courbe obtenue pour la réaction du dipropenylglycol et du tcluylène diisocyanate 50 % dans le dioxane à 25°.

FIG. N° 25



Ce n'est manifestement pas une réaction du troisième ordre, mais reste une réaction du deuxième ordre avec une constante variable.

B. ETUDE DE LA REACTION ENTRE LE DIPROPENYLGLYCOL ET
LE TOLUYLENE DIISOCYANATE EN PRESENCE DE 87,4 % DE DIOXANE
COMME SOLVANT

Grâce à une longue série d'expériences nous allons pouvoir aborder dans l'étude de ce système tous les points particuliers qui ont été exposés dans le chapitre précédent. Les conceptions théoriques développées précédemment se trouvent confirmées, et en outre, un groupe de résultats expérimentaux va nous permettre de mieux développer la confrontation de l'expérience avec la théorie concernant la relation entre la viscosité et le poids moléculaire. L'étude de l'influence de la température permettra de donner un aspect plus général à cet exposé, car toutes les déterminations concernant la cinétique de la réaction ont été faites à plusieurs températures différentes.

1. DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE PAR DOSAGE
DE GROUPES TERMINAUX

La solution initiale contient 13,924 gr. de toluylène diisocyanate et 11,370 gr. de dipropenylglycol complétée à 200 cc avec du dioxane. Cette solution est maintenue dans un ballon à long col, bien bouché, dans un thermostat à 25° 1 cc de la solution étudiée contient 0,0696 gr. de toluylène diisocyanate. Pour chaque dosage on prélève 1 cc de la solution dans laquelle se développe la réaction, auquel on ajoute 20 cc de dioxane. La détermination des

groupements d'isocyanate libre dans l'échantillon se fait comme il a été précédemment indiqué, par une solution de butylamine en excès et, après un temps suffisant, on dose l'excès de butylamine par $\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{\text{N}}{10}$. A partir des mesures effectuées, on peut tout de suite calculer le degré d'avancement de la polymérisation p en fonction du temps, puisque :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

On calcule ensuite le poids moléculaire moyen par nombre $\bar{M}_n$ qui est donné par la relation :

$$\bar{M}_n = \frac{M_0}{1-p}$$

et le poids moléculaire moyen par poids

$$\bar{M}_p = M_0 \frac{1+p}{1-p}$$

ainsi que le degré moyen de polymérisation $\bar{DP}$ donné par la formule

$$\bar{DP} = \frac{1}{1-p}$$

Les résultats obtenus d'après les calculs effectués sur les données expérimentales sont groupés dans le tableau (23)

TABLEAU N° 23

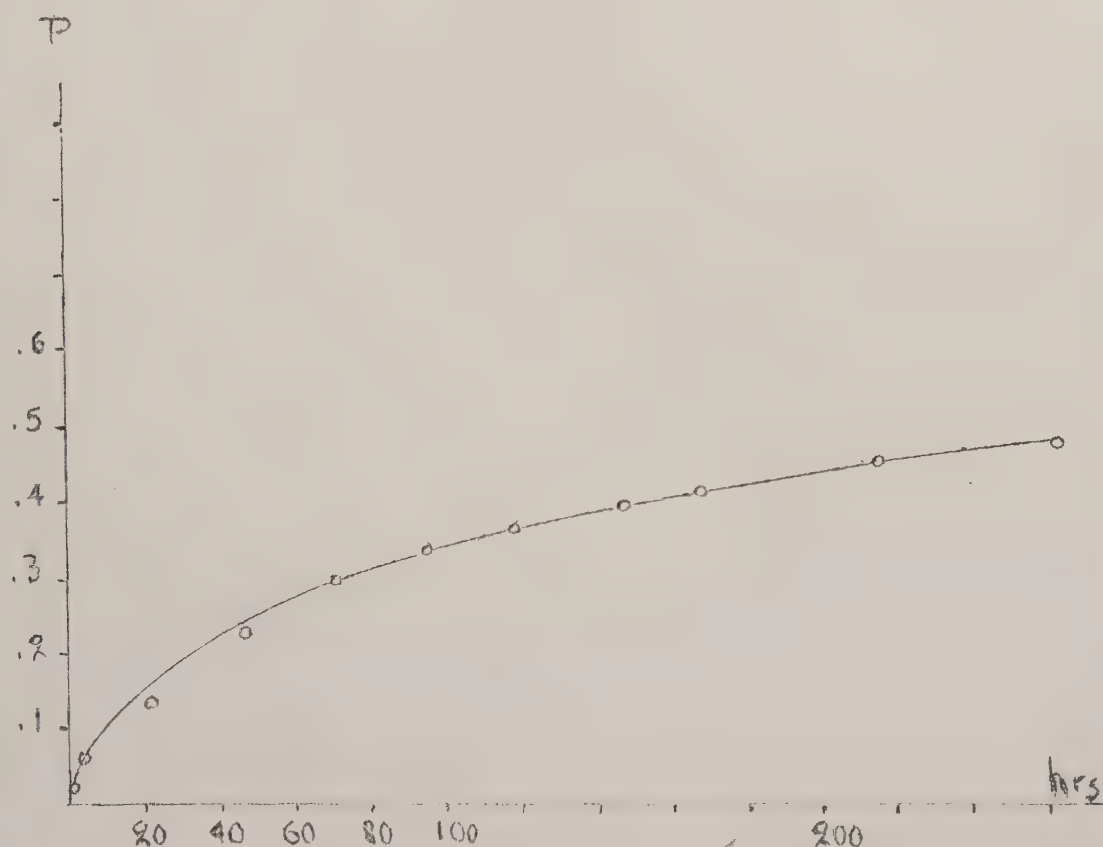
DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 25°

0,75	3,5	4,5	21	46	70,5	94	118,5	147,5	167	214,5	262
0,0204	0,065	0,07	,1334	,23	,30	,335	,375	,398	,416	,454	,48
0,9796	0,935	0,93	,8666	,77	,70	,665	,625	,602	,584	,546	,52
1,02	1,07	1,08	1,16	1,3	1,43	1,5	1,6	1,66	1,71	1,83	1,92
161	169	171	183	205	226	237	253	262	270	289	304
164	180	183	208	252	294	317	348	366	382	420	450

Sur la figure (26) est donnée la courbe qui représente la variation du degré d'avancement de la réaction en fonction du temps.

Fig. N° 26

DPG + TDI 12,6 % dans le dioxane à 25°



La même réaction a été entièrement étudiée à 40° et à 60°

Les résultats obtenus expérimentalement et par le calcul à la température 40° sont donnés dans le tableau (24) et la courbe correspondante (27).

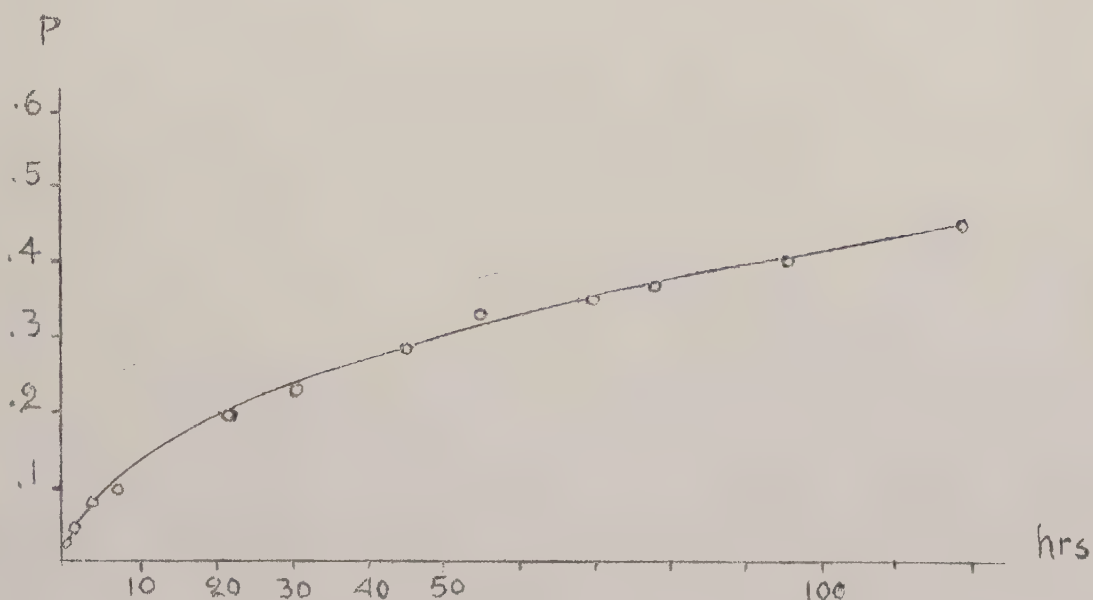
TABLEAU N° 24

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 40°

ps	Oh.	1 hr.	4 hrs.	7 hrs	22 hrs	30 h	45 h	55h	70h	78h	96h	119h
	41m	43m	2m.	15m.	5m.	45m.	25m.		45m.	45m.		
	,0214	,04	,0772	,0888	,187	,223	,283	,325	,347	,368	,396	,448
	,9796	,96	,9228	,9112	,813	,777	,717	,675	,653	,632	,604	,552
1,024	1,044	1,083	1,1	1,23	1,29	1,4	1,48	1,53	1,58	1,66	1,81	
162	165	171	174	194	204	221	234	242	250	262	287	
165	172	184	190	230	250	284	310	326	342	356	415	

Fig. N° 27

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 40°



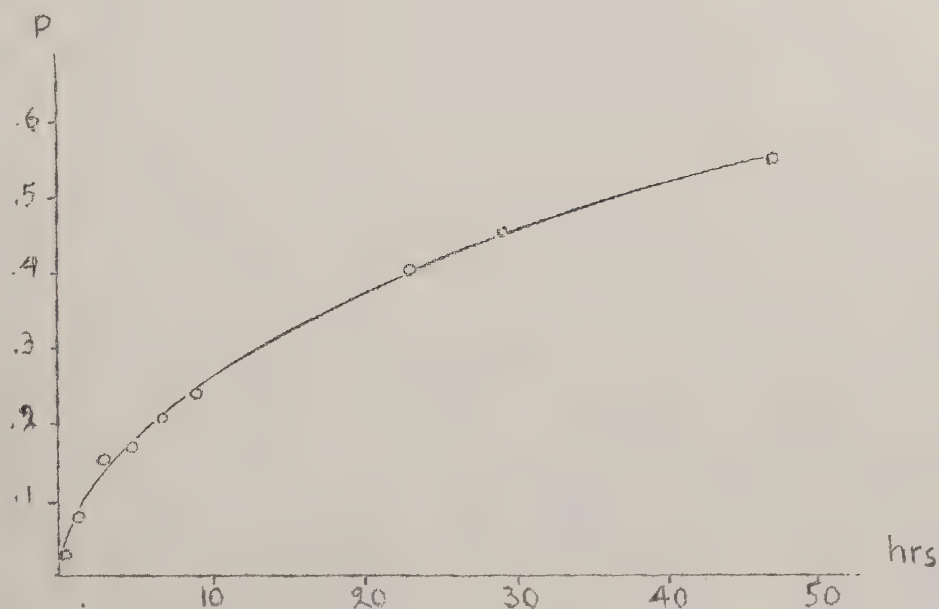
Les résultats obtenus à 60° sont donnés dans le tableau (25) et sur la figure (28).

TABLEAU N° 25

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 60°

ps	0 hr 17 m.	1 hr 15 m.	2 hrs 45 m.	4 hrs 45 m.	6 hrs 45 m.	8 hrs 45 m.	23 hrs	29 hrs	47 hrs
	0,028	0,08	0,154	0,174	0,21	0,243	0,408	0,457	0,555
	0,972	0,92	0,846	0,826	0,79	0,757	0,592	0,543	0,445
	1,03	1,087	1,182	1,212	1,266	1,324	1,69	1,84	2,25
	163	172	187	192	200	209	267	281	356
	168	186	216	226	242	260	376	410	553

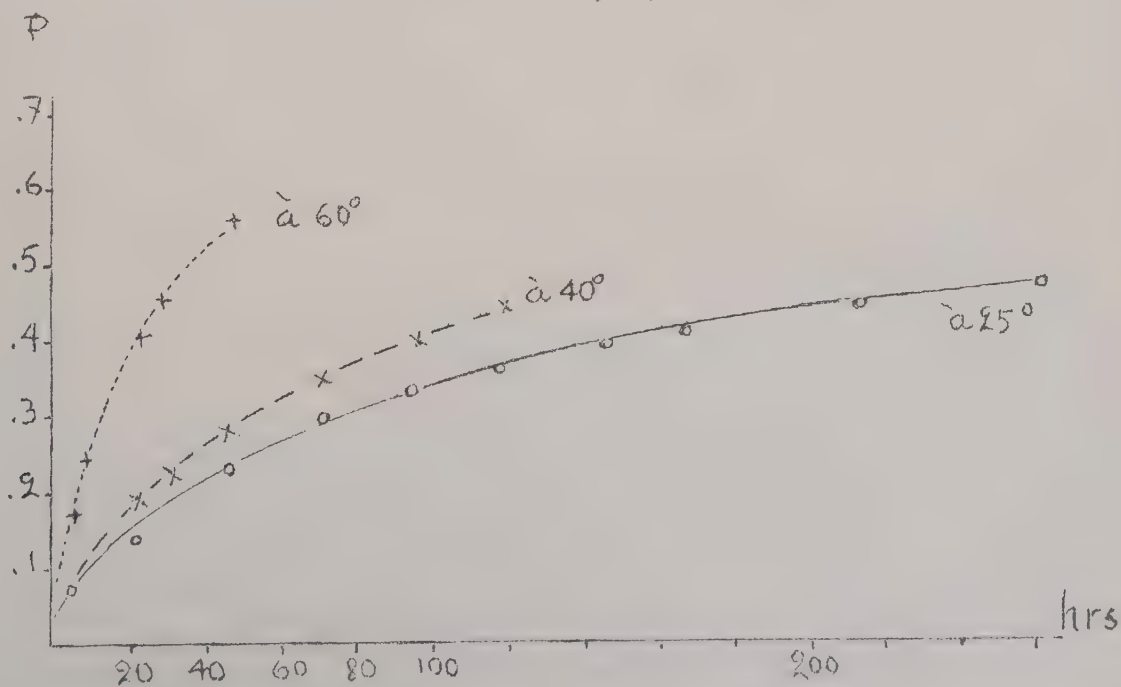
DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 60°



Les courbes données sur la figure (29) résument l'ensemble de nos résultats obtenus à différentes températures.

Fig. № 29

DPG + TDI 12,6 %



2. CONSTANCE DE VITESSE DE LA REACTION

Dans cette réaction comme dans celle étudiée dans le chapitre précédent, nous avons une variation de la constante de vitesse avec le temps. Nous avons donné une relation entre la constante de vitesse et l'avancement de la réaction :

$$k_t = k_0 - \beta \sqrt{p}$$

Dans le tableau (26) nous donnons les valeurs obtenues par les calculs d'après cette équation. Le tableau contient en outre les valeurs obtenues expérimentalement à 25°.

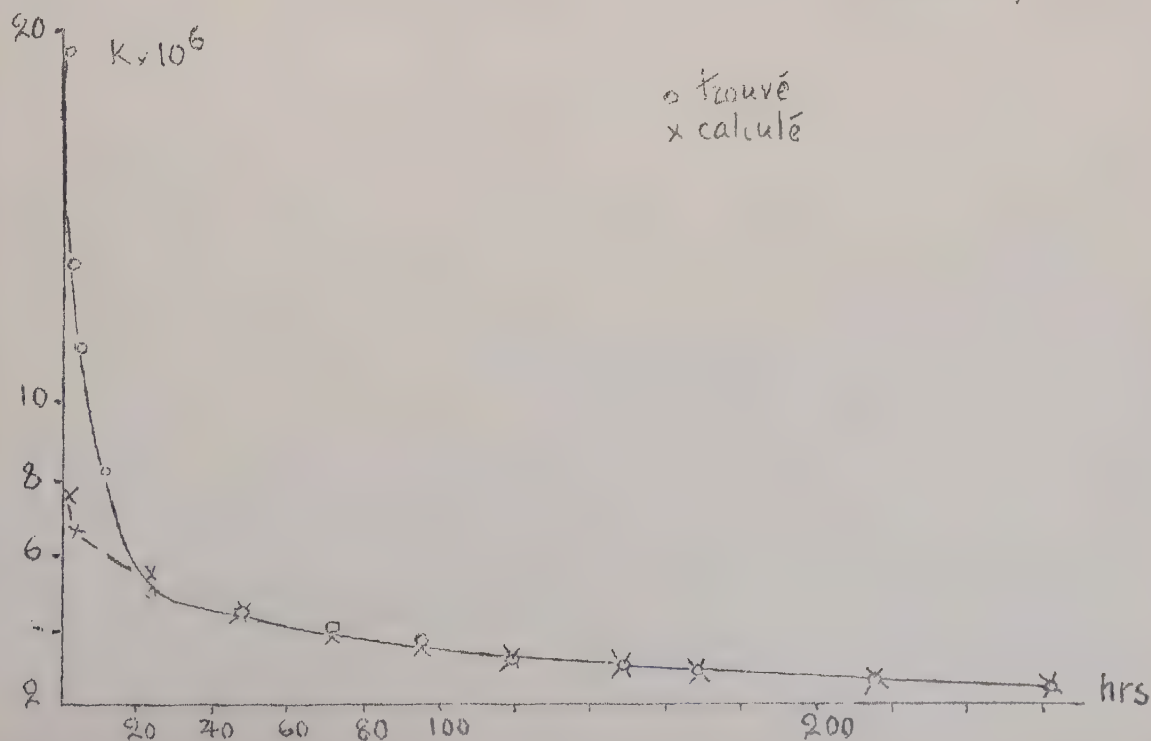
TABLEAU N° 26 - $k_0 = 9,05 \times 10^{-6}$ $\beta = 9,45 \times 10^{-6}$

hrs	0,75	3,5	4,5	21	46	70,5	94	118,5	147,5	167	214,5	262
k_t	0,02	,065	,07	,133	,23	,30	,335	,375	,398	,416	,454	,48
k_t	19,45	13,8	11,58	5,10	4,52	4,23	3,73	3,37	3,11	2,955	2,69	2,45
k_t	7,7	6,64	6,55	5,61	4,52	3,9	3,58	3,28	3,10	2,97	2,69	2,52

A la figure (30) les courbes représentent les valeurs trouvées et calculées.

Fig. N° 30

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 25°. $k_0 = 9,05 \times 10^{-6}$ $\beta = 9,45 \cdot 10^{-6}$



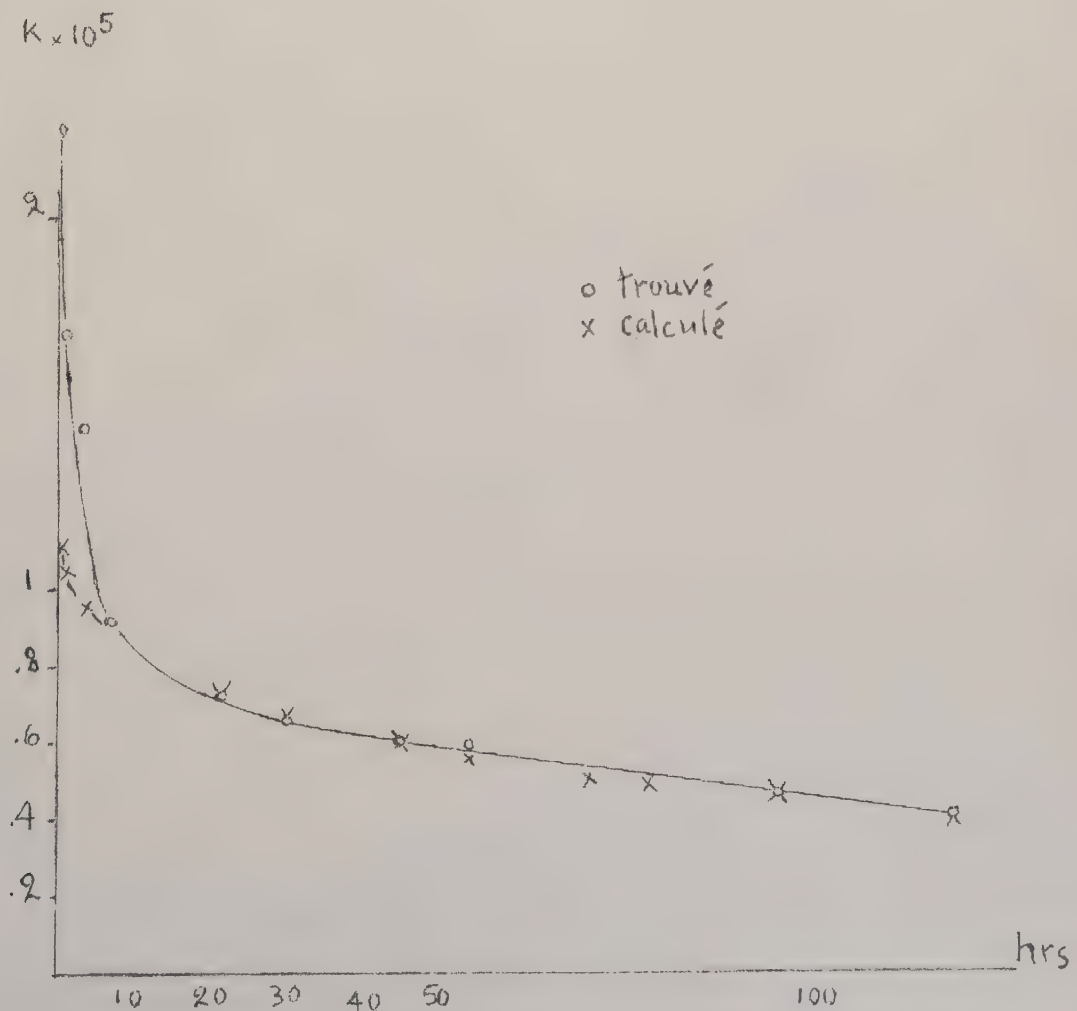
La même étude a été reprise à 40°. Les résultats sont donnés dans le tableau (27) et sur la figure (31) suivante :

TABLEAU N° 27- $k_0=1,347 \times 10^{-5}$ $\beta=1,38 \times 10^{-5}$

s	0 hr. 41 min.	1 hr. 43 m.	4 h. 2 m.	7 h. 15 m	22 h. 5 m.	30 h. 45 m.	45 h 25 m	55 h	70 h 45 m	75 h 45 m	96 h	119 h
	,0214	,04	,0772	,0888	,187	,223	,283	,325	,347	,368	,396	,448
5	2,25	1,69	1,44	,935	,723	,648	,610	,605	,523	,508	,475	,474
5	1,15	1,07	,963	,935	,741	,694	,603	,561	,522	,510	,479	,422

Fig. N° 31

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 40° $k_0 = 1,347 \times 10^{-5}$ $\beta = 1,38 \times 10^{-5}$



La même étude à 60° nous a donné les résultats dans le tableau (28) et sur la figure (32)

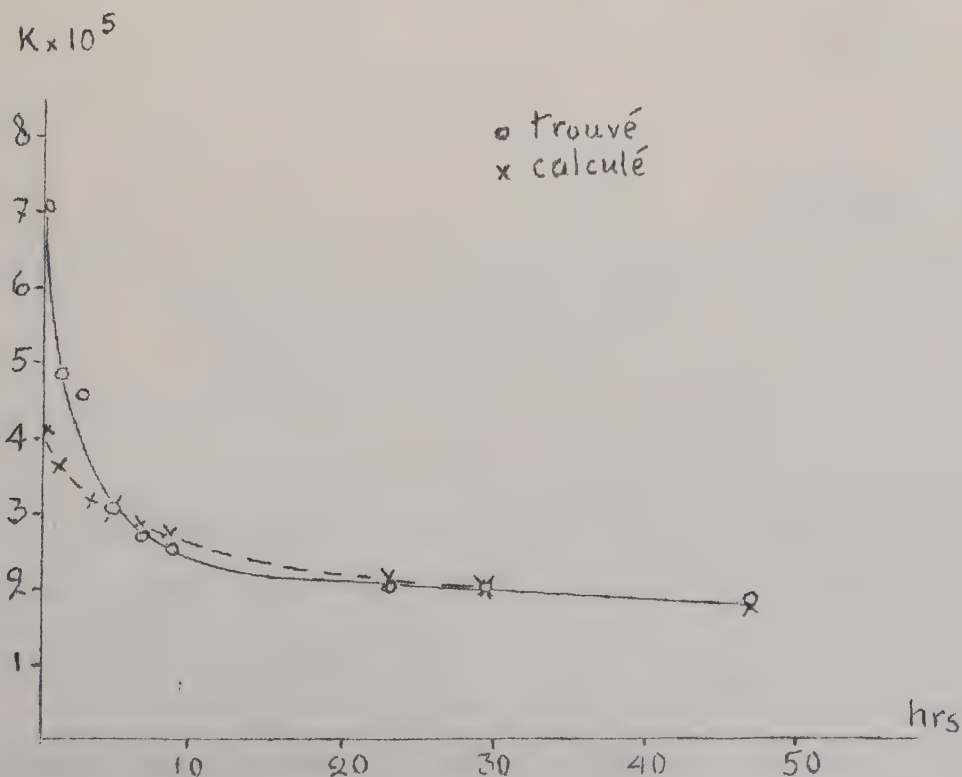
TABLEAU N° 28

PG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 60° $k_0 = 4,76 \times 10^{-5}$ $\beta = 4 \times 10^{-5}$

temps	0 17 m.	1 hr. 15 m.	2 hrs. 45 m.	4 hrs. 45 m.	6 hrs. 45 m.	8 hrs. 45 m.	23 hrs.	29 hrs.	47 hrs.
$K \times 10^5$	0,028	0,08	0,154	0,174	0,21	0,243	0,408	0,457	0,555
$K \times 10^5$	7,08	4,87	4,6	3,09	2,73	2,55	2,09	2,055	1,85
$K \times 10^5$	4,14	3,63	3,19	3,09	2,92	2,79	2,21	2,06	1,77

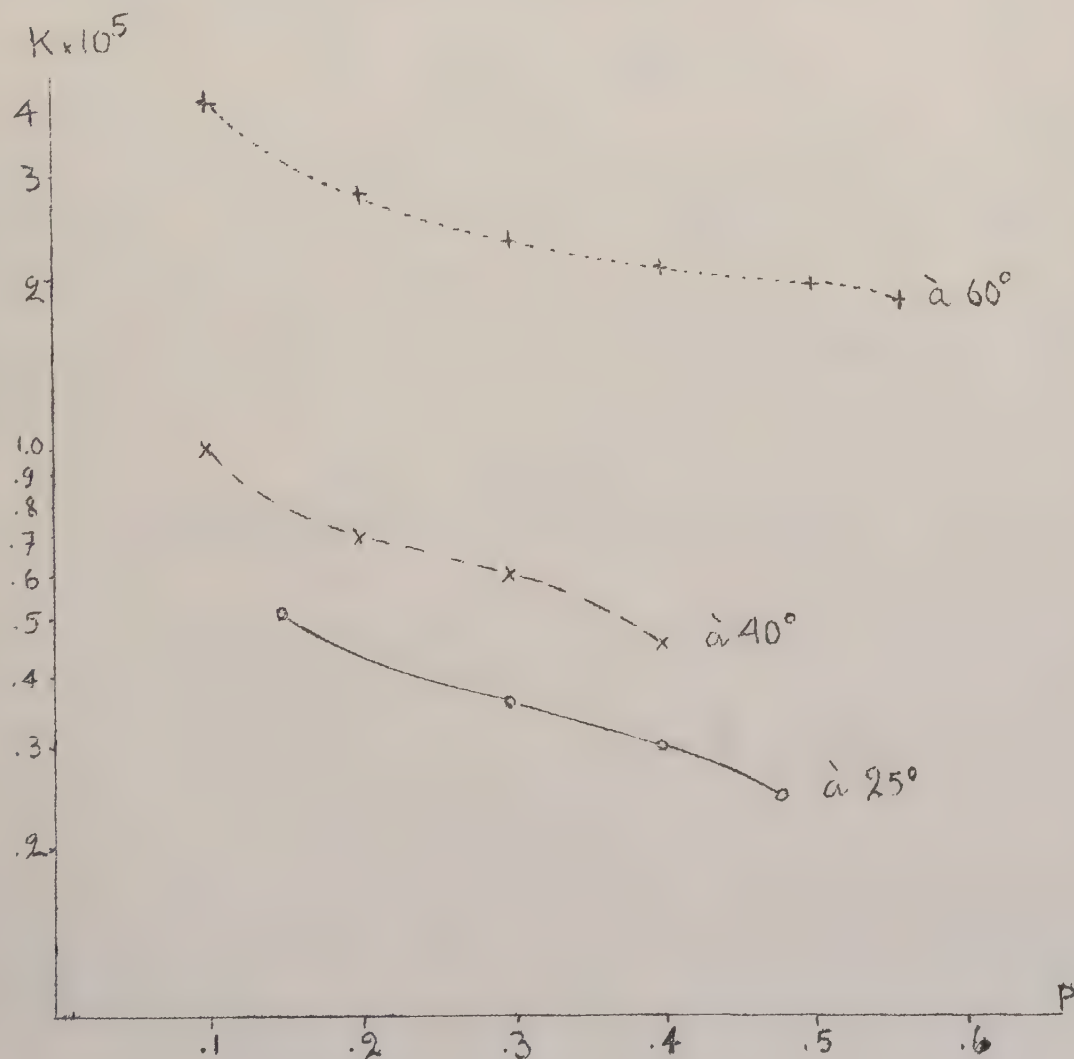
Fig. N° 32

PG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 60° $k_0 = 4,76 \times 10^{-5}$ $\beta = 4 \times 10^{-5}$



Dans la figure (33) sont données les courbes représentant les variations de la constante de vitesse de la réaction en fonction du degré d'avancement de la polymérisation obtenues expérimentalement à différentes températures.

Fig. N° 33
DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane



De l'ensemble des résultats de cette étude se dégage la conclusion que k n'est pas constant en fonction du temps, et que l'équation proposée :

$$k = k_0 - \beta \sqrt{P}$$

s'applique correctement dans la réaction que nous étudions.

3. ENERGIE D'ACTIVATION

La réaction entre le dipropenylglycol et le toluylène diisocyanate en présence de 87,4 % de dioxane étant étudié à trois températures différentes 25°, 40° et 60°, on peut calculer son énergie d'activation par méthode graphique. Nous avons, en effet, en dérivant l'équation Arrhenius par rapport à la température

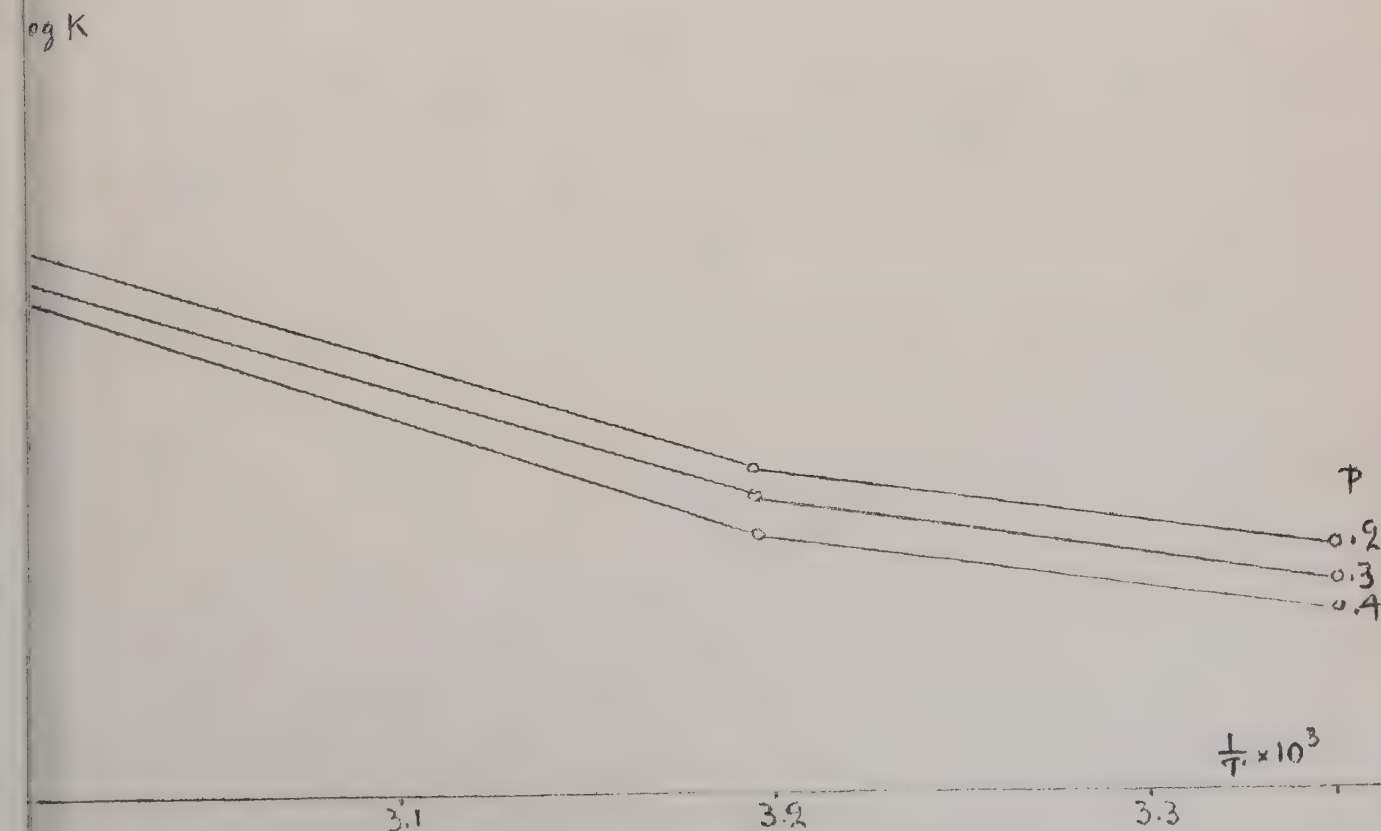
$$\frac{E}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT}$$

portant en ordonné $\log k$ et $\frac{1}{T}$ en abscisse, la pente de la droite obtenue va nous donner la valeur de $-\frac{E}{2,3 RT}$ d'où on peut immédiatement calculer E.

Sur la figure (34) sont données les courbes obtenues pour différentes températures :

Fig. N° 34

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane



Les tableaux suivants nous donnent l'énergie d'activation calculée par les courbes précédentes aux degrés d'avancement de polymérisation différents à 25-40° (29), 40-60° (30) et 25-60° (31)

TABLEAU N° 29

p = .2	E = 6,110 cal. par mol.
p = .3	E = 6,600 " " "
p = .4	E = 5,960 " " "

TABLEAU N° 30

p = .2	E = 14,100 cal. par mol.
p = .3	E = 13,740 " " "
p = .4	E = 15,340 " " "

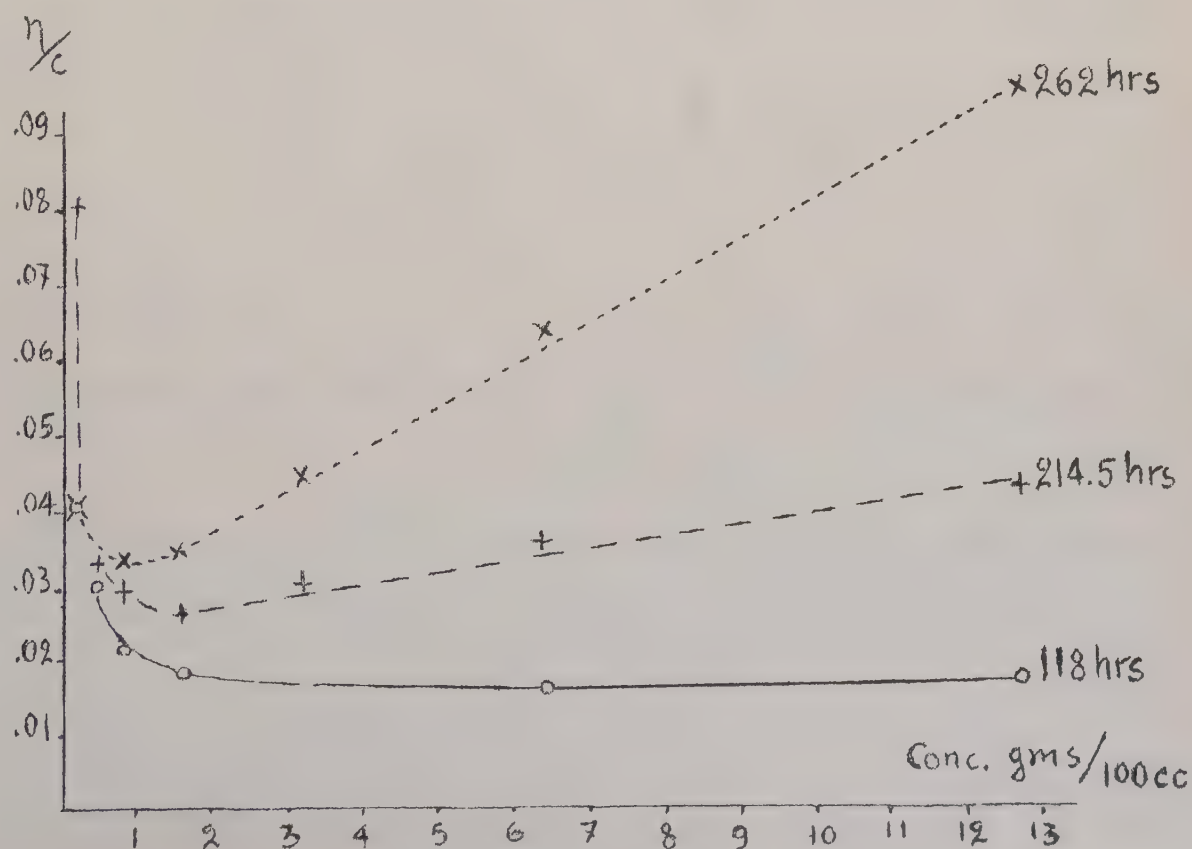
TABLEAU N° 31

p = .2	E = 10,520 cal. par mol.
p = .3	E = 10,580 " " "
p = .4	E = 11,100 " " "

4. VISCOSITE

La solution contenant le dipropenylglycol et le toluylène diisocyanate avec 87,4 % de dioxane comme solvant a été laissée à 25° pendant un certain temps. Les mesures de viscosité sont effectuées sur un échantillon de cette solution prélevé au temps t sur lequel on opère des dilutions successives. La figure (35) représente les courbes de la viscosité spécifique sur la concentration en fonction de la concentration pour des échantillons pris à différents intervalles de temps depuis de début de la réaction, c'est-à-dire, à différent degré de polymérisation.

Fig. N° 35



Par l'extrapolation de ces courbes nous obtenons les viscosités intrinsèques. Il est donc possible de calculer le poids moléculaire des produits de polymérisation au moyen de mesures viscosimétriques en utilisant l'équation de Staudinger modifiée

$$[\eta] = KM^\beta$$

Dans les expériences précédentes nous avons déterminé la masse moléculaire par poids M_p au moyen de dosage des groupements terminaux. En prenant les valeurs obtenues pour deux degrés de polymérisation différents, il nous est facile de trouver les valeurs de k et de l'équation précédente. Pour les deux premières courbes données sur la figure (35) les échantillons ont été prélevés respectivement après 262 heures et 214,5 heures, les degrés d'avancement de la polymérisation sont $p_1 = 0,48$ et $p_2 = 0,454$, ce qui donne $M_{p1} = 451$ et $M_{p2} = 421$. Les valeurs de la viscosité intrinsèque trouvées sont $[\eta]_1 = 0,0263$ et $[\eta]_2 = 0,0235$. En formant le rapport, nous avons :

$$\left(\frac{451}{421}\right)^\beta = 1,118$$

d'où $\beta = 1,624$.

En portant cette valeur dans $[\eta] = KM^\beta$ on obtient pour K

$$K = 1,262 \cdot 10^{-6}$$

En remplaçant maintenant les valeurs des constantes ainsi calculées et les viscosités intrinsèques trouvées, on obtient les valeurs



données dans le tableau suivant (32) :

TABLEAU N° 32

Temps	p	$[\eta]$	M_p trouvé	M_p calculé
118 hrs.	0,375	0,0150	341	322
214.5 hrs.	0,454	0,0235	421	427
262 hrs.	0,48	0,0263	451	451

RELATION ENTRE LA VISCOSITE ET LE DEGRE D'AVANCEMENT
DE LA POLYMERISATION

Avec le temps, c'est-à-dire, avec l'augmentation du degré d'avancement de polymérisation p, la viscosité augmente. Nous avons proposé dans le chapitre précédent une relation entre le degré de polymérisation et la viscosité :

$$\log \eta_{\text{relrel}} = A \sqrt{c} \left(\sqrt{\frac{1+p}{1-p}} - 1 \right)$$

Les résultats obtenus expérimentalement nous permettent de construire la courbe $\log \eta_{\text{relrel}} = f \frac{1+p}{1-p}$ qui est représentée sur les figures 36, 37). Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 33).

TABLEAU N° 33

$$A = 0,447$$

	0,065	0,1334	0,225	0,30	0,353	0,375	0,416	0,454
rel	1,025	1,039	1,1	1,11	1,21	1,265	1,31	1,395
relrel	,01072	,01662	,04139	,0453	,0828	,1021	,1139	,14457

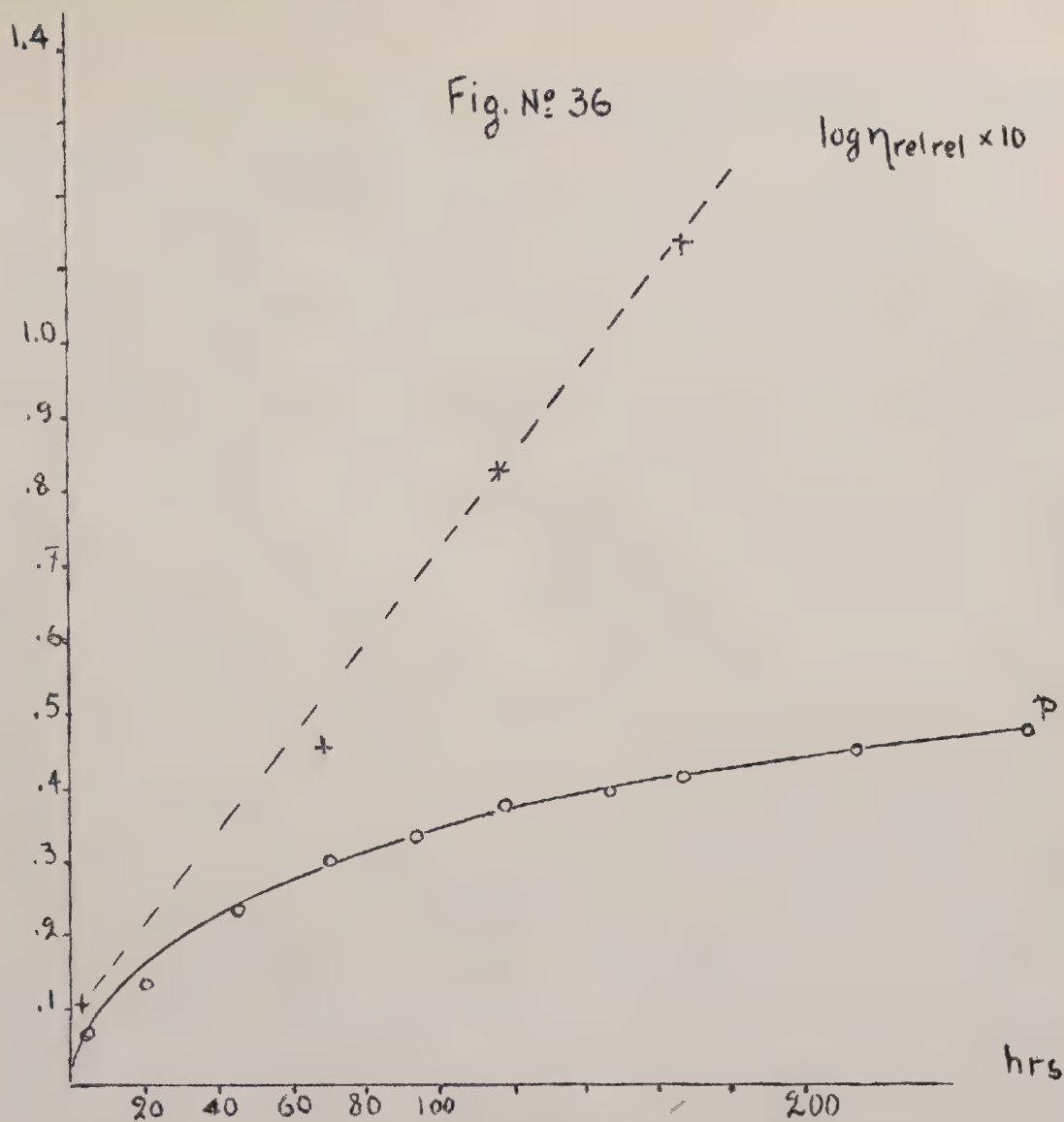
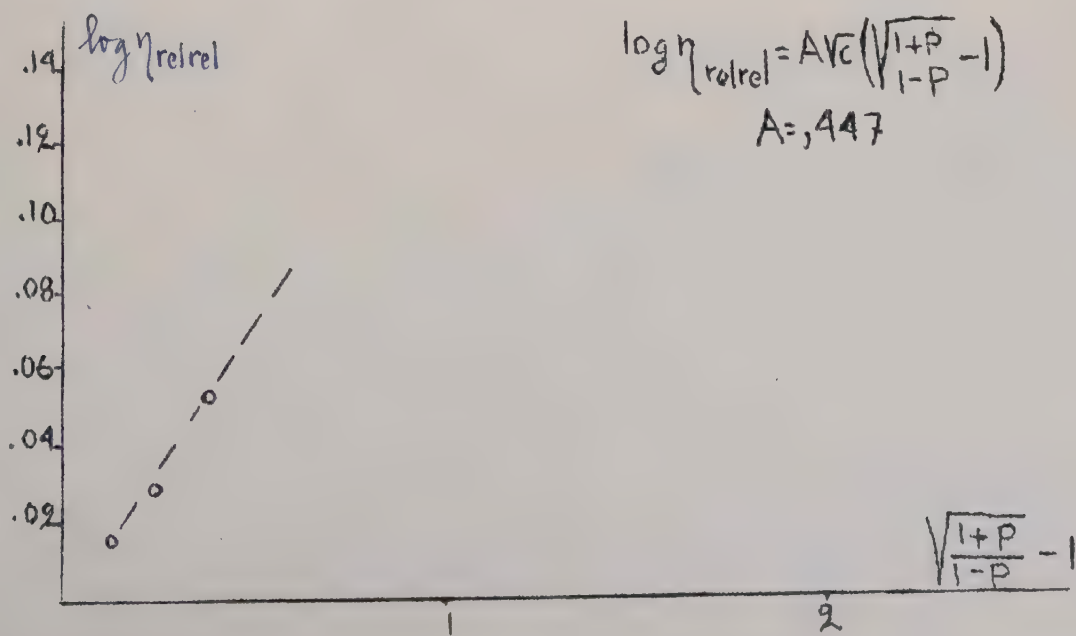


Fig. № 37

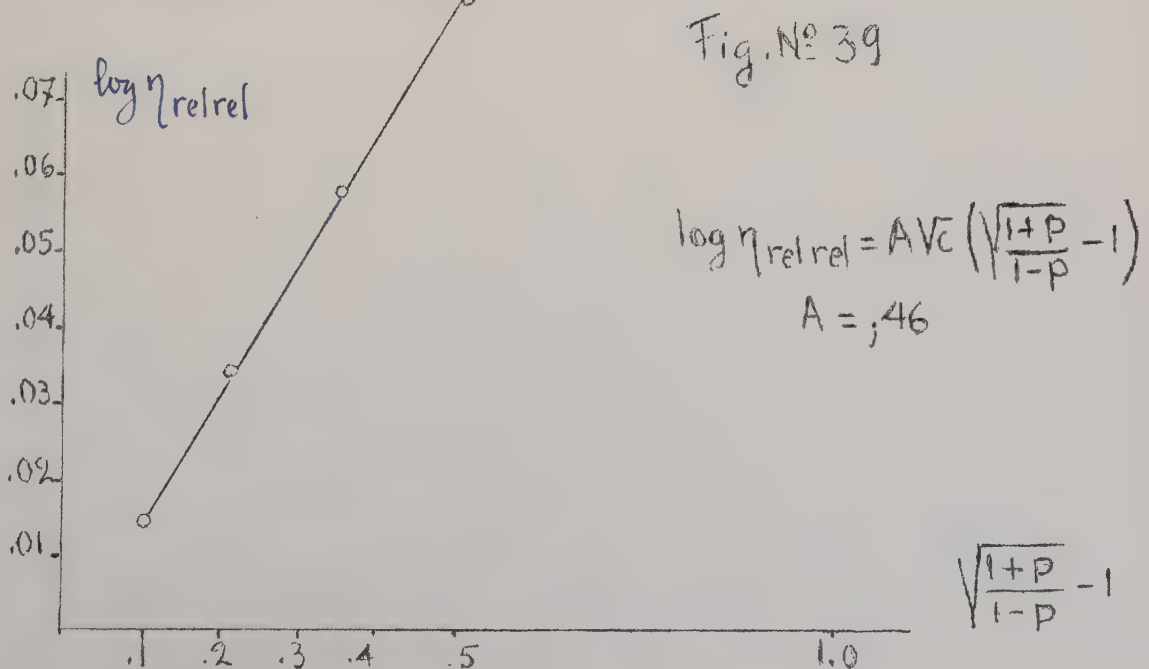
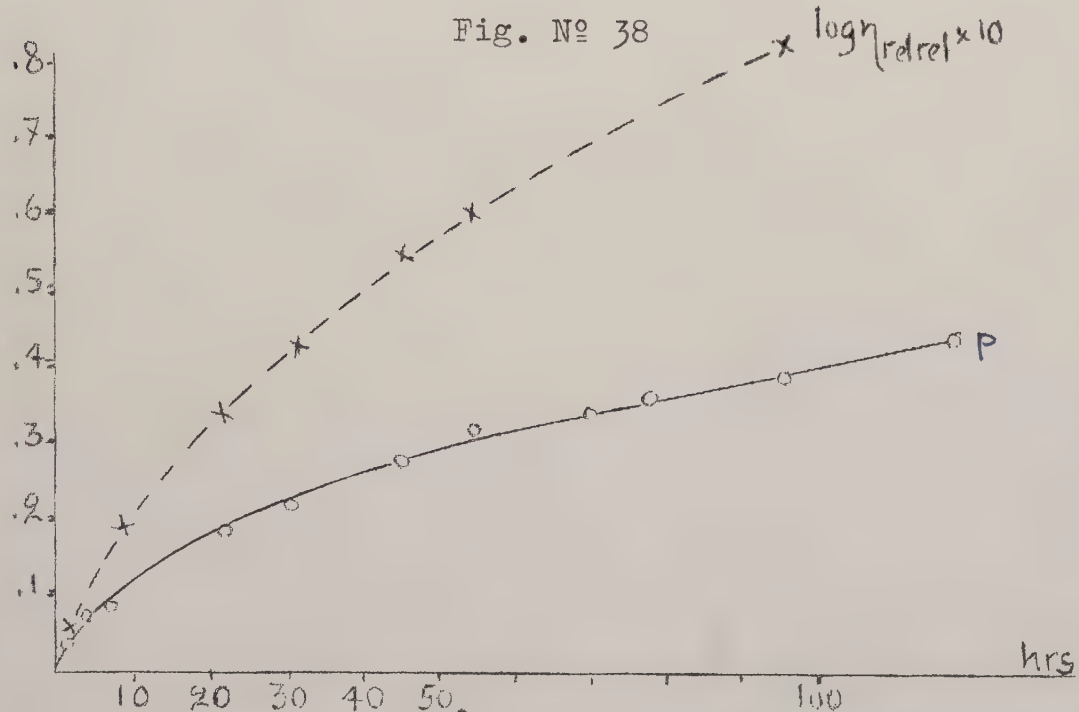


Les mesures effectuées à 40° nous donnent des résultats analogues. Le tableau n° 34 et les courbes sont représentées sur les figures (38) et (39) :

TABLEAU N° 34

$$A = 0,46$$

	0,04	0,0888	0,187	0,223	0,283	0,325	0,347	0,396
elrel	1,013	1,037	1,082	1,102	1,126	1,14	1,169	1,214
η relrel	0,00561	0,01578	0,03383	0,04218	,05154	,05690	,06781	,08422



La réaction à 60° nous donnent les résultats dans le tableau (35) et les figures (40,41).

TABLEAU N° 35

A = 0,396

	0,08	0,154	0,174	0,21	0,243	0,408	0,458	0,555
rel	1,02	1,043	1,062	1,08	1,095	1,176	1,21	1,315
relrel	0,0086	0,01828	0,02612	0,03342	0,03941	0,07041	0,08279	0,11893

Fig. N° 40

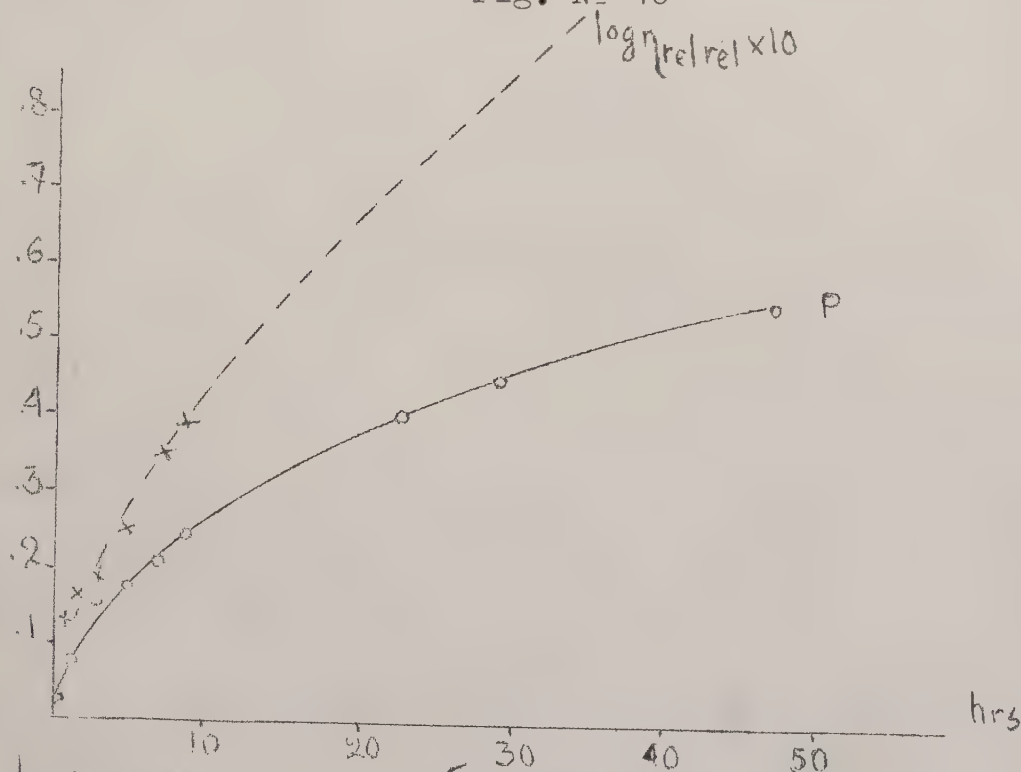
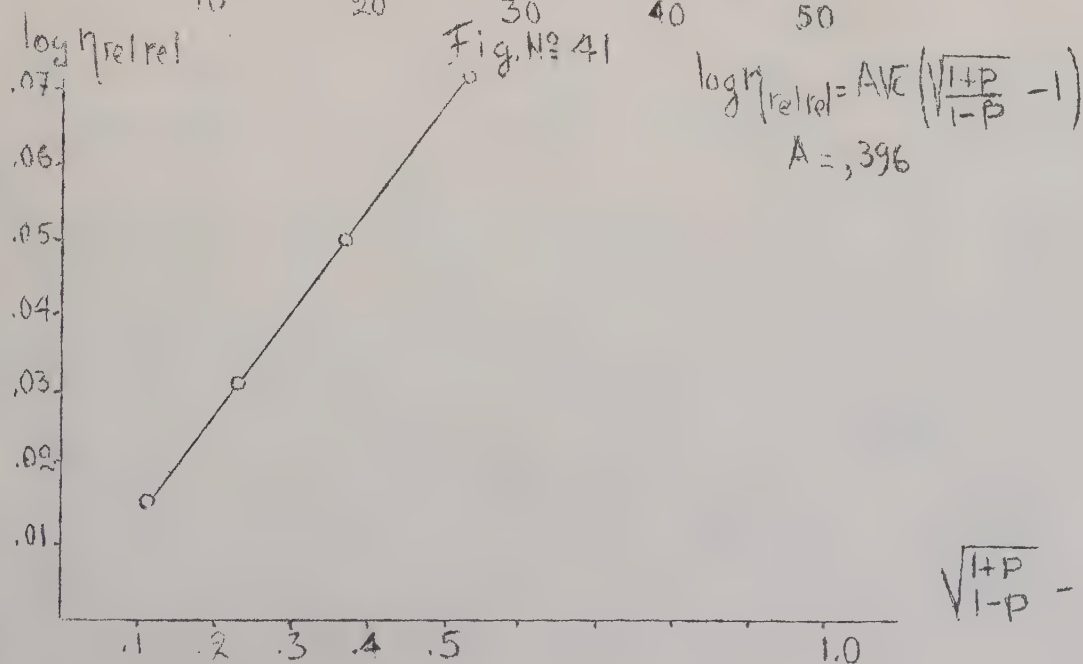


Fig. N° 41



Nous avons déjà constaté qu'à mesure que la réaction progresse la vitesse de la réaction diminue et la viscosité augmente en même temps. Les mesures de la viscosité à des degrés de polymérisation différents nous ont permis de formuler une loi empirique entre la viscosité et la constante de vitesse de la réaction. Cette relation peut-être écrite sous la forme

$$k = \frac{B}{\sqrt{P} \sqrt[9]{\eta_{rel}}} \quad (20)$$

Cette équation nous permet de déterminer k à partir de la mesure de la viscosité à un degré d'avancement de la réaction donné.

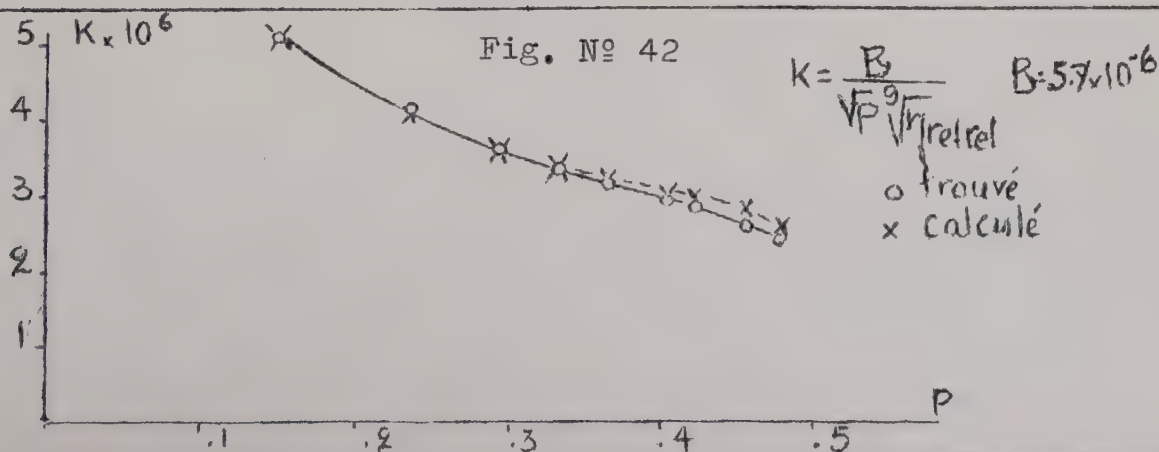
Dans le cas présent, la valeur de $B = 5,7 \cdot 10^{-6}$

La courbe qui représente la variation de k en fonction du degré d'avancement de la polymérisation est donnée sur la figure (42).

Le tableau n° 36 donne les résultats expérimentaux à 25° et les valeurs calculées d'après la formule donnée.

TABLEAU N° 36
DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 25°

la be	,031	,152	,238	,295	,335	,365	,404	,423	,456	,48
lrel	1,019	1,055	1,088	1,135	1,176	1,219	1,274	1,31	1,398	2,502
6 de ourbe	14	5,10	4,14	3,62	3,38	3,20	2,96	2,88	2,62	2,45
6	11,42	5,10	4,07	3,64	3,40	3,25	3,06	2,97	2,86	2,60



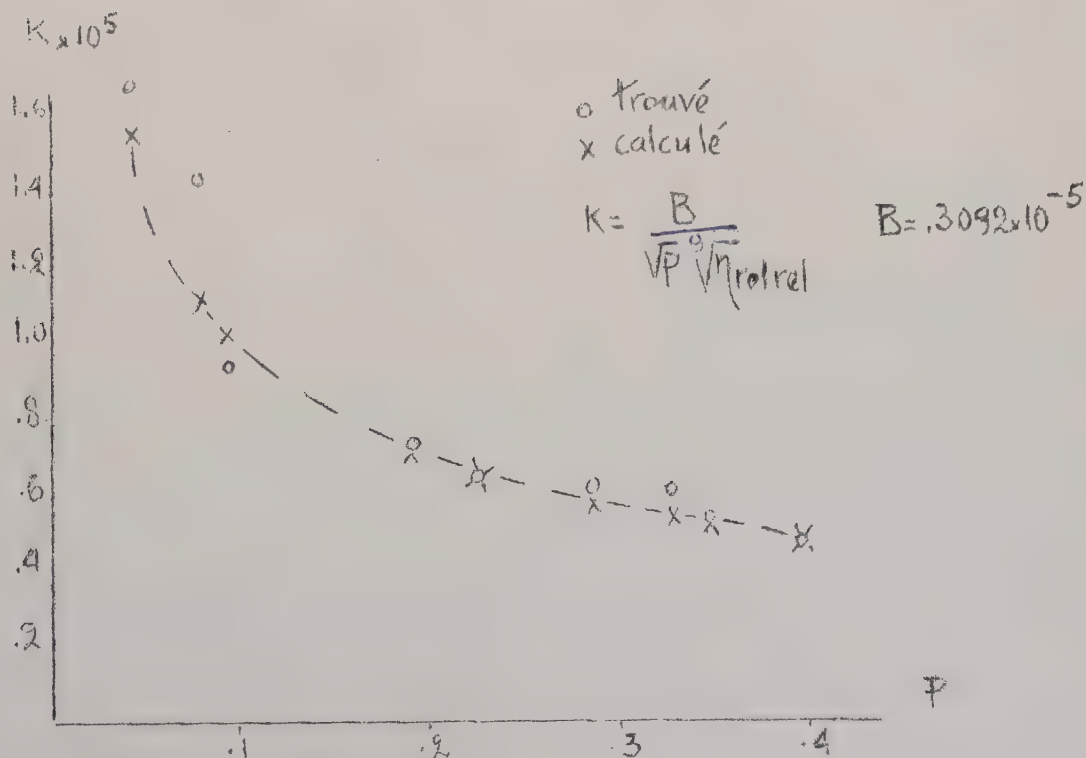
Les expériences analogues reprises à 40° nous ont permis d'effectuer les mêmes calculs dont les résultats sont groupés dans le tableau (37) et la figure (43)

TABLEAU N° 37

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 40° $B = .3092 \cdot 10^{-5}$

	,04	,0772	,0888	,187	,223	,283	,325	,347	,396
rel	1,013	1,023	1,037	1,082	1,102	1,126	1,14	1,169	1,214
5	1,69	1,44	,935	,723	,648	,610	,605	,523	,475
5	1,55	1,11	1,04	,711	,642	,574	,536	,518	,482

Fig. N° 43



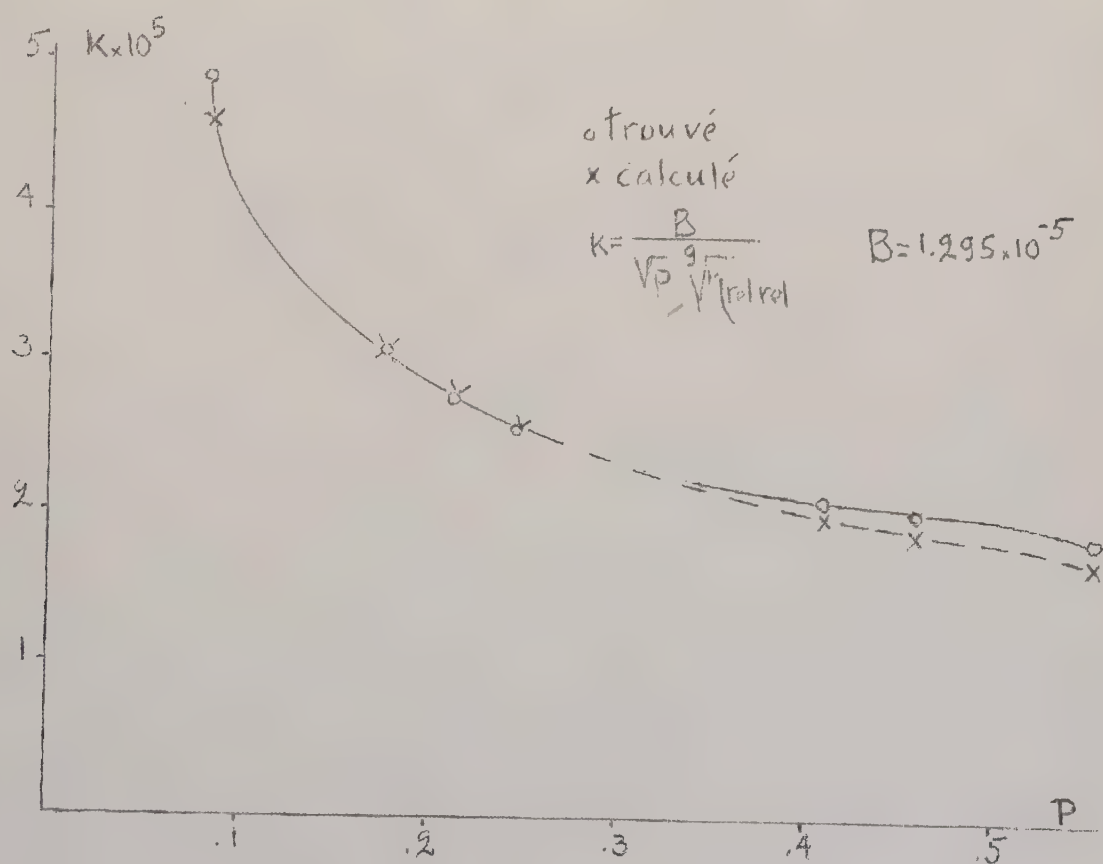
Les résultats à 60° sont donnés sur le tableau (38) et la figure (44)

TABLEAU N° 38

DPG + TDI 12,6 % dans le Dioxane à 60° $B = 1,295 \cdot 10^{-5}$

	0,08	0,154	0,174	0,21	0,243	0,408	0,457	0,555
rel	1,02	1,042	1,062	1,08	1,095	1,176	1,21	1,315
5	4,87	4,6	3,09	2,73	2,55	2,09	2,055	1,85
5	4,57	3,28	3,09	2,8	2,6	1,99	1,87	1,68

Fig. N° 44



C.- ETUDE DE LA REACTION ENTRE LE DIPROPENYLGLYCOL
ET LE TOLUYLENE DIISOCYANATE SANS SOLVANT

Ce qu'il y a de remarquable dans le cas de la polymérisation de glycol avec le toluylène diisocyanate mélangés sans addition de solvant, c'est que la réaction est beaucoup plus rapide que dans le cas où elle s'effectue en présence de solvant. Dans ce cas, nous retrouverons les mêmes particularités que dans les chapitres précédents, c'est-à-dire, la constante de la réaction k ne reste pas invariable tout le long de la réaction. Elle varie avec le temps, avec le degré de polymérisation et avec l'augmentation de la viscosité.

o

I.- DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE PAR DOSAGE
DES GROUPES TERMINAUX.

1,74 gr. de toluylène diisocyanate sont mélangés avec 1,42 gr. de dipropenylglycol pour former le mélange de départ dans lequel se développe la polymérisation. Ce mélange est maintenu dans un ballon à col long, bien bouché, dans un thermostat à 25°. L'échantillon prélevé pour le dosage est pesé et additionné d'une quantité de solvant donnée. La détermination des groupements d'isocyanate libre dans l'échantillon se fait toujours par une solution de butyl-amine en excès et après un temps suffisant, on dose l'excès de butyl-amine par $H_2SO_4 \frac{N}{10}$.

Des mesures effectuées, on peut calculer le degré d'avancement de la polymérisation p en fonction du temps, le poids

moléculaire moyen par nombre $\overline{M}_n$ ainsi que le degré moyen de polymérisation $\overline{DP}$.

Les résultats obtenus d'après les calculs sont donnés dans le tableau N° 39, qui suit :

TABLEAU N° 39

DPG + TDI sans solvant à 25°

Temps	0 20m.	0 43m.	1 hr. 10 m.	1hr. 55m.	5hrs.	8hrs.	22hrs. 35m.	46hrs. 45 m.	103 hrs.
p	0,208	0,285	0,33	0,366	0,455	0,498	0,613	0,686	0,728
1-p	0,792	0,715	0,67	0,634	0,545	0,502	0,387	0,314	0,272
$\overline{DP}$	1,26	1,40	1,49	1,58	1,84	1,99	2,58	3,19	3,68
$\overline{M}_n$	199	221	236	250	291	314	408	503	572
$\overline{M}_n$	241	284	314	342	423	472	658	848	990

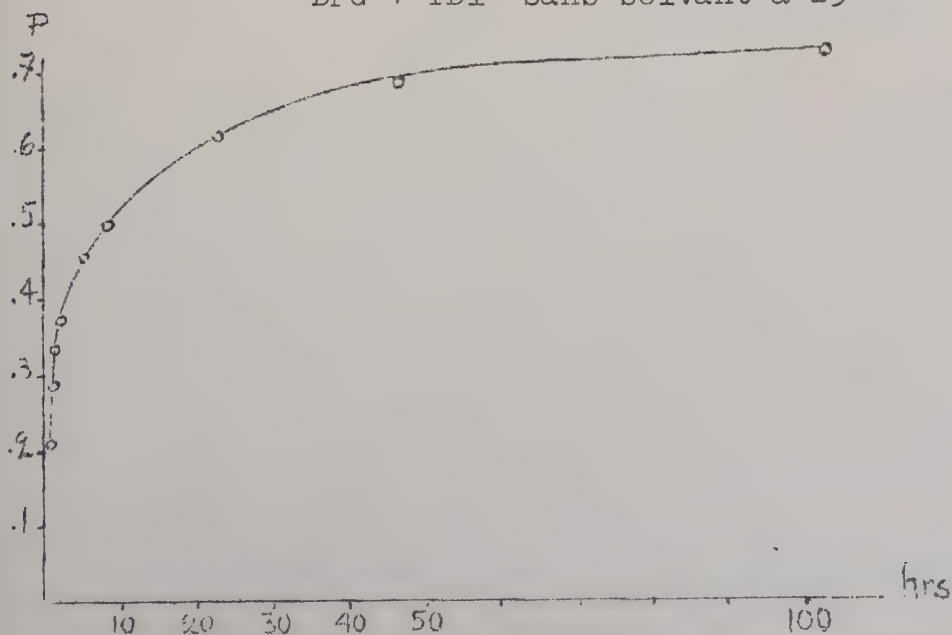
Toutes ces données se rapportent aux expériences faites à 25°.

On peut construire les courbes représentatives de la variation du degré d'avancement de la polymérisation en fonction du temps.

La figure 45 représente la courbe à 25°.

FIG. N°45

DPG + TDI sans solvant à 25°



Les expériences analogues reprises à 40° et 60° nous ont permis d'effectuer les mêmes calculs dont les résultats sont groupés dans les tableaux et les courbes Nos 40, 46, 41 et 47.

TABLEAU N° 40

DPG + TDI sans solvant à 40°

Temps	0 44 m.	1 hr. 5 m.	1 hr. 26 m.	2 hrs. 13 m.	3 hrs. 26 m.	5 hrs. 16 m.	20 hrs. 14 m.
p	0,334	0,367	0,422	0,462	0,507	0,572	0,743
1-p	0,666	0,633	0,578	0,538	0,493	0,428	0,257
DP	1,5	1,58	1,73	1,86	2,03	2,31	3,75
M _n	237	250	274	294	321	365	593
M _p	316	342	390	430	483	573	1053

FIG. N° 46

DPG + TDI sans solvant à 40°

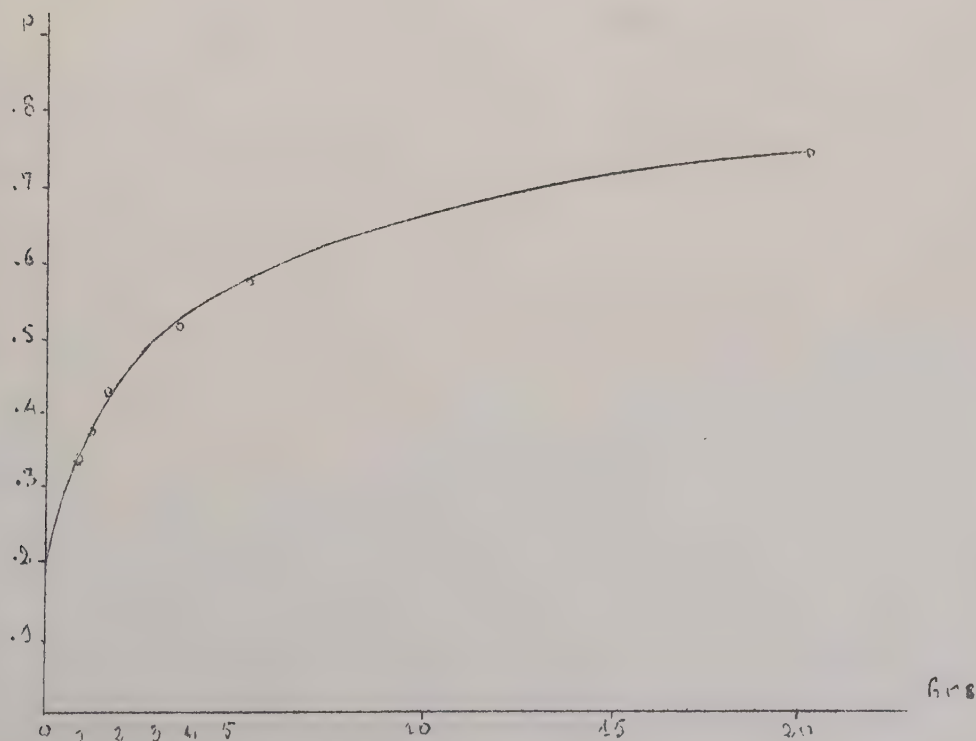


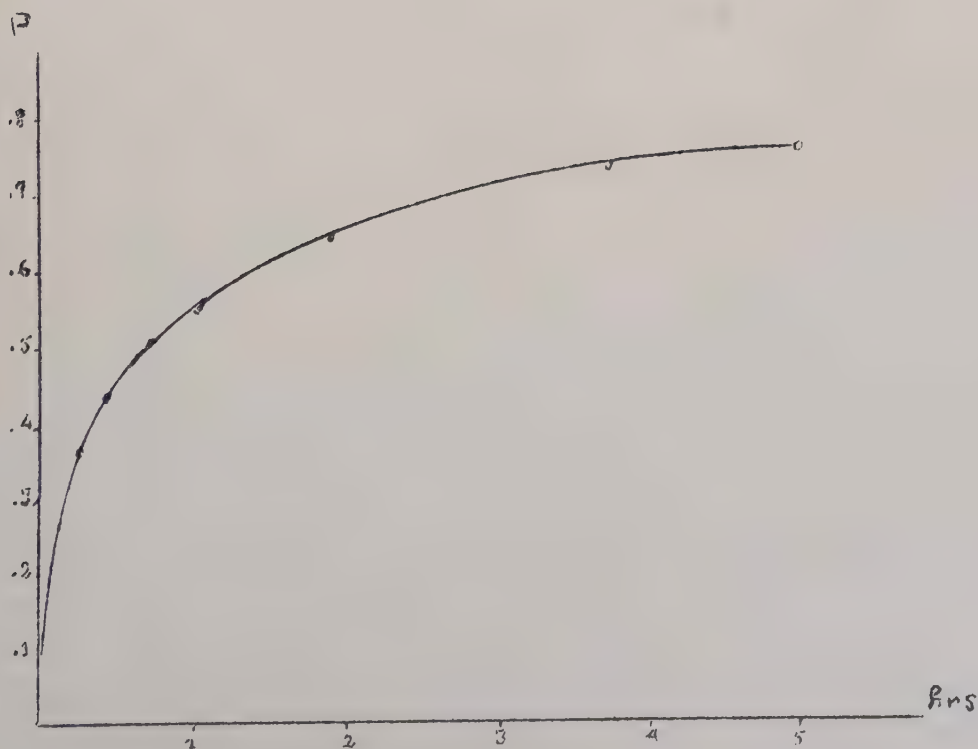
TABLEAU N° 41

DPG + TDI sans solvant à 60°

Temps	0 15 m.	0 25 m.	0 40 m.	1 hr.	hr 49 m.	3 hrs. 44 m.	4 hrs. 59 m.
p	0,358	0,433	0,503	0,548	0,638	0,728	0,758
1 - p	0,642	0,567	0,497	0,452	0,362	0,272	0,242
$\overline{DP}$	1,56	1,76	2,01	2,21	2,76	3,68	4,13
M_n	246	278	318	350	437	542	653
M_p	334	399	478	542	717	1002	1148

FIG. N° 47

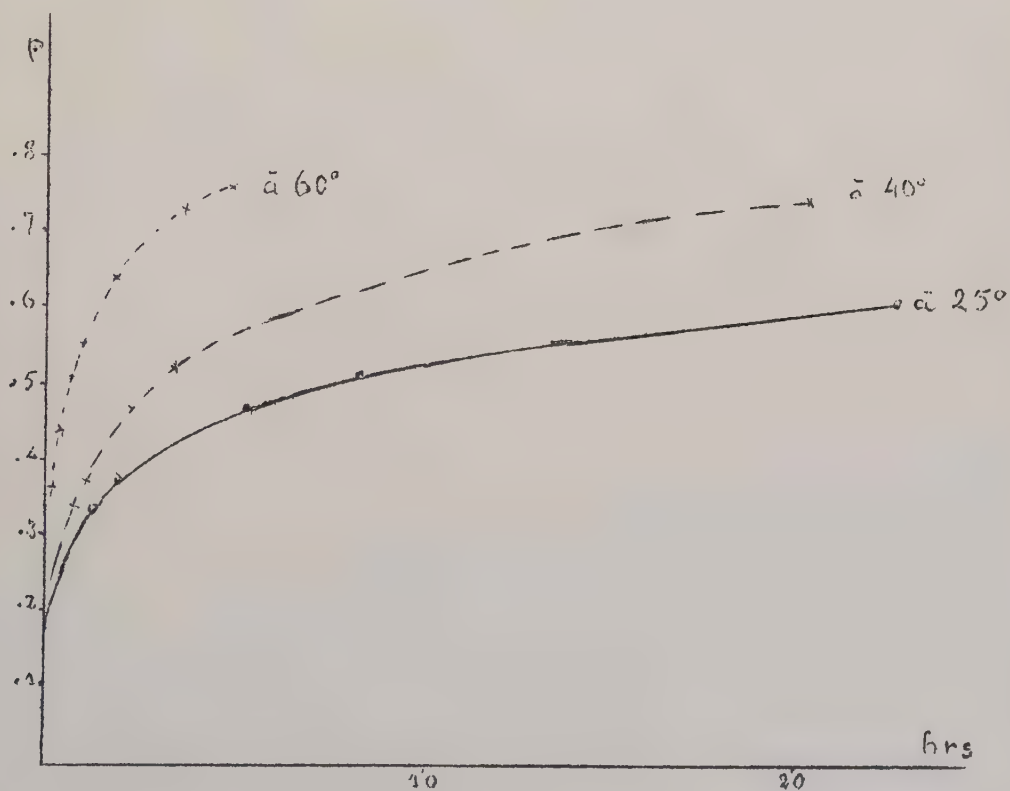
DPG + TDI sans solvant à 60°



Les courbes données sur la figure 48 résument l'ensemble de nos résultats obtenus à différentes températures.

FIG. N° 48

DPG + TDI sans solvant

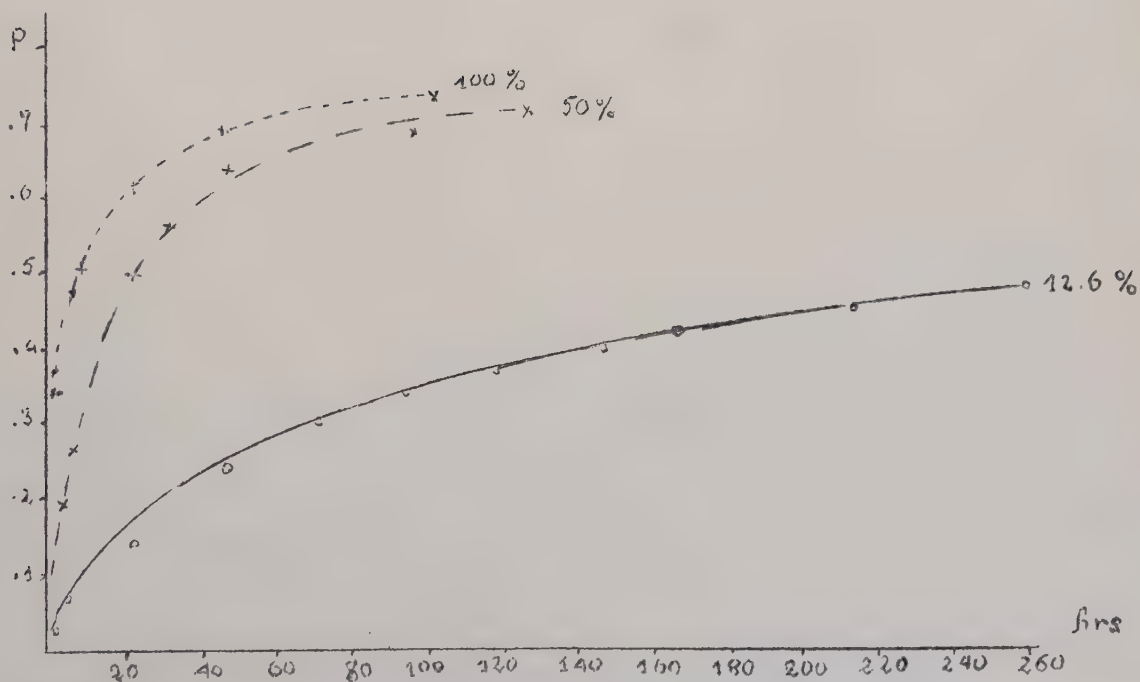


Lorsqu'on jette un regard sur l'ensemble des résultats exposés jusqu'ici, on constate que, quel que soit la concentration des réactifs, les conclusions théoriques restent les mêmes, seulement l'importance quantitative des phénomènes varie.

Dans la figure 49 sont données les courbes de la variation du degré d'avancement de la polymérisation en fonction du temps pour les différentes concentrations des réactifs à 25°.

FIG. N° 49

DPG + TDI à 25°



La figure 50 représente les courbes analogues obtenues expérimentalement à 40°.

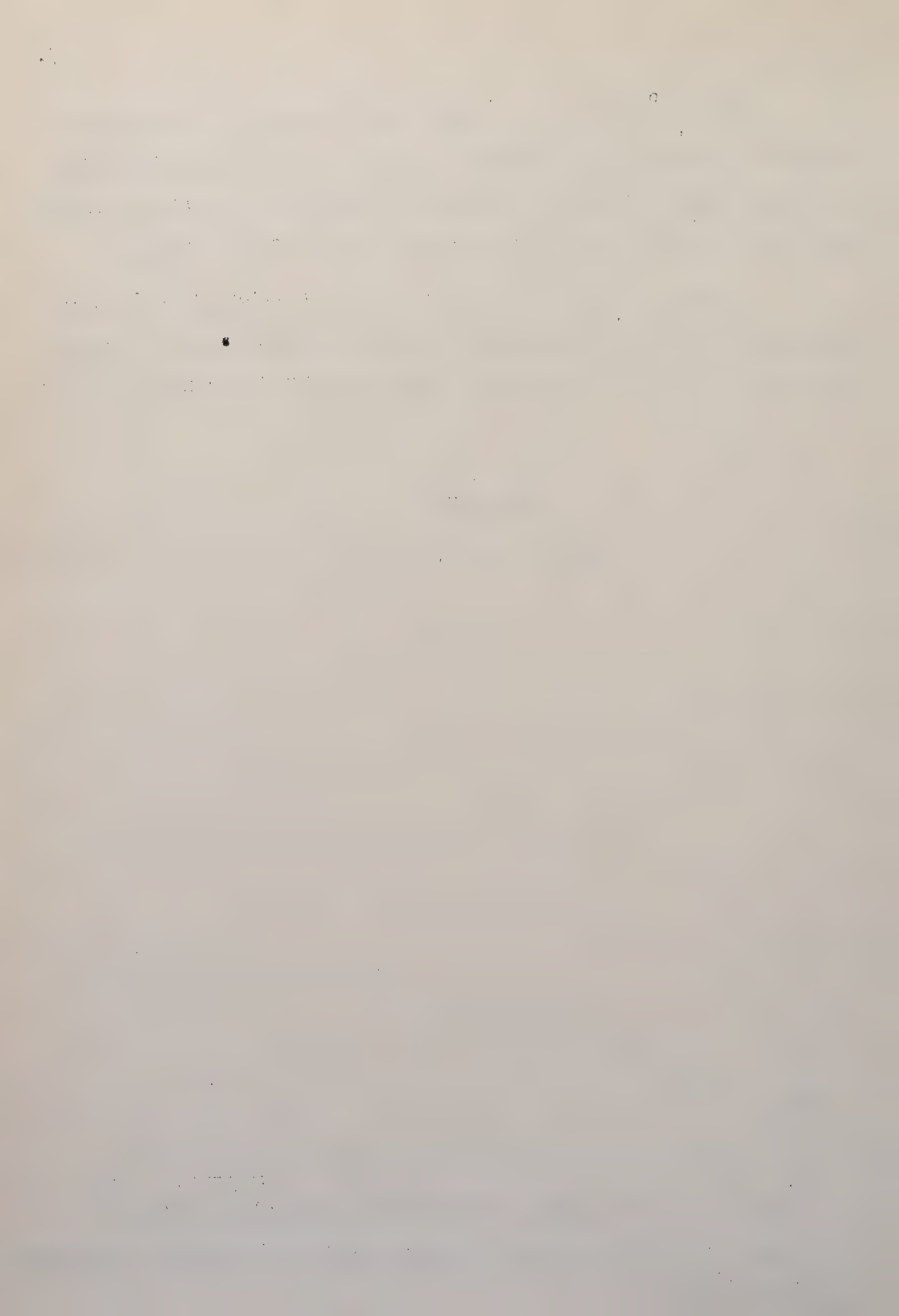
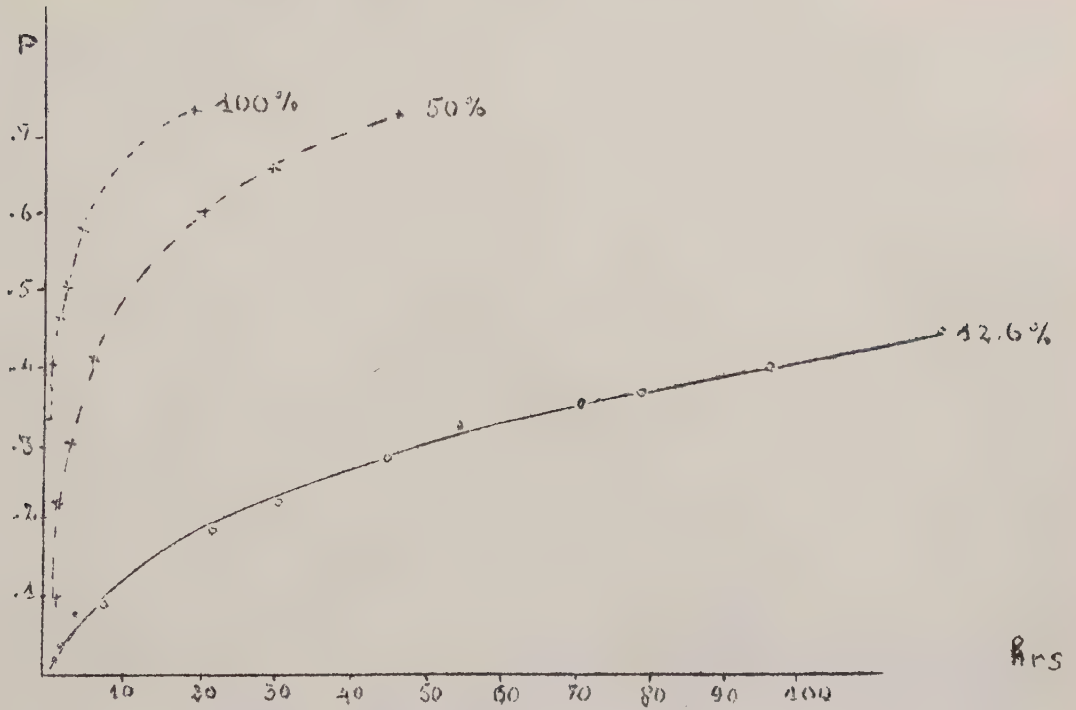


FIG. N° 50

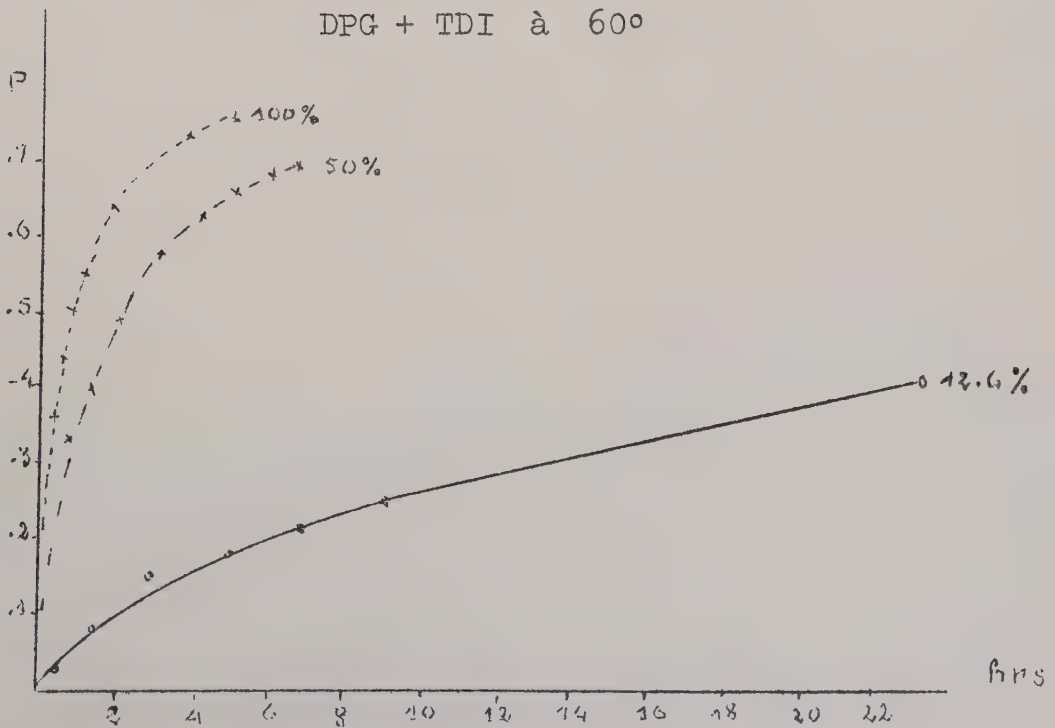
DPG + TDI à 40° -



A 60°, nous avons obtenu les courbes représentées par la figure 5I.

FIG. N° 5I

DPG + TDI à 60°



2.- CONSTANTE DE VITESSE DE LA REACTION.

La variation de la constante de vitesse de la réaction avec le temps est donnée par l'équation :

$$k = k_0 - \beta \sqrt{p}$$

A partir de cette équation, nous pouvons calculer la constante k pour le p déterminé. Les résultats obtenus par ce calcul sont comparés avec ceux donnés par l'expérience à 25° sur le tableau N° 42 et la figure 52.

TABLEAU N° 42

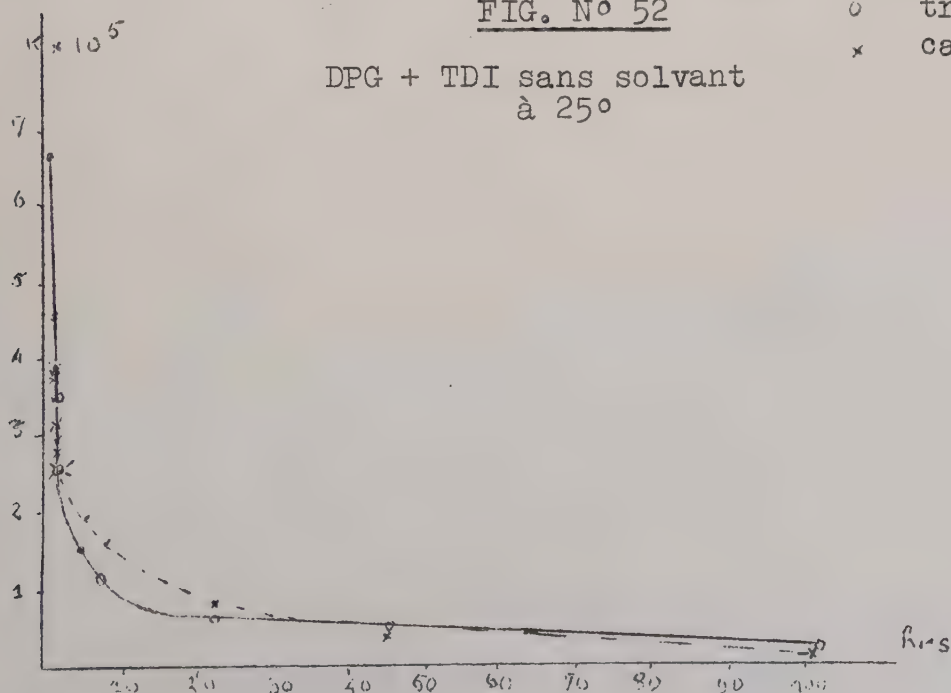
DPG + TDI sans solvant à 25° $k_0 = 8,33 \times 10^{-5}$ $\beta = 9,6 \times 10^{-5}$

Temps	20m.	43m.	1hr. 10m.	1hr. 55m.	5hrs.	8hrs.	22hrs. 35m.	46hrs. 45m.	103h.
p	,208	,285	,33	,366	,455	,498	,613	,686	,728
$k \cdot 10^5$ Exp.	6,6	4,67	3,55	2,53	1,404	1,044	,588	,393	,218
$k \cdot 10^5$ Cal.	3,86	3,22	2,81	2,53	1,85	1,58	,83	,4	,15

FIG. N° 52

o trouvé
x calculé

DPG + TDI sans solvant
à 25°



Des résultats analogues sont obtenus en suivant la même réaction à 40°. Le tableau N° 43 et la figure 53 donnent ces résultats.

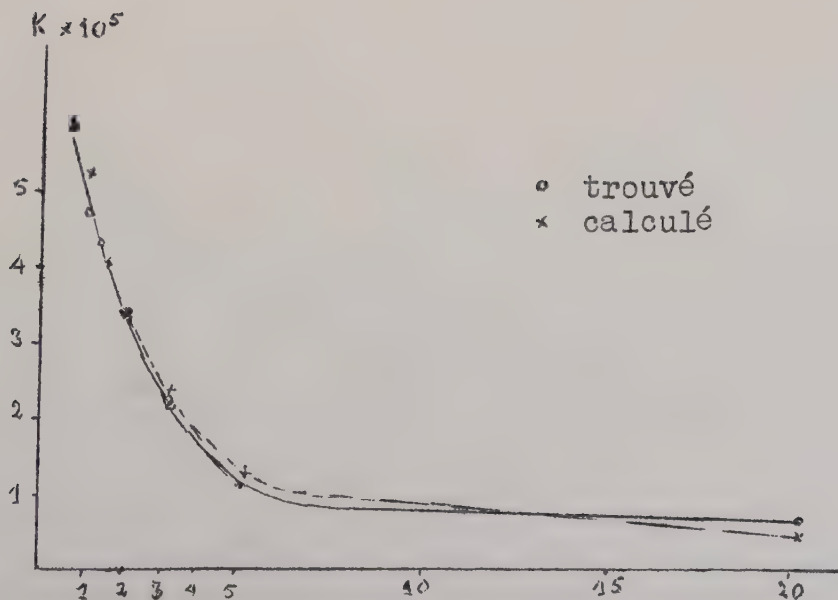
TABLEAU N° 43

DPG + TDI sans solvant à 40° $k_0 = 20,4 \times 10^{-5}$ $\beta = 25,2 \times 10^{-5}$

Temps	44 m.	1 hr. 5 m.	1 hr. 26 m.	2 hrs. 13 m.	3 hrs. 26 m.	5 hrs. 16 m.	20 hrs. 14 m.
p	0,334	0,367	0,422	0,462	0,507	0,572	0,743
k. 10 ⁵ Exp.	5,715	4,6	4,26	3,32	2,11	1,183	0,685
k. 10 ⁵ Cal.	5,8	5,14	4,00	3,3	2,4	1,3	0,5

FIG. N° 53

DPG + TDI sans solvant à 40°



La réaction à 60° nous a donné les résultats dans le tableau N° 44 et la figure 54.

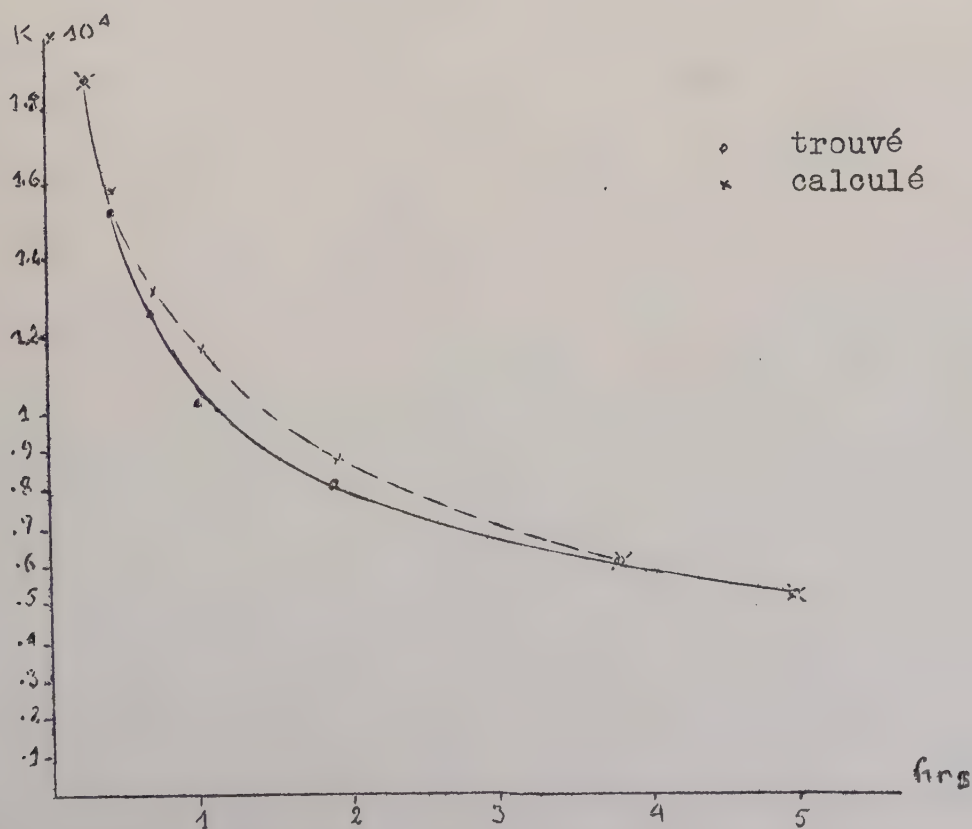
TABLEAU N° 44

DPG + TDI sans solvant à 60° $k_0 = 4,8 \cdot 10^{-4}$ $\beta = 4,95 \times 10^{-4}$

TEMPS	15 m.	25 m.	40 m.	1 hr.	1 hr. 49 m.	3 hrs. 44 m.	4 hrs. 59 m.
p	0,358	0,433	0,503	0,548	0,638	0,728	0,758
$k \cdot 10^4$ Exp.	1,875	1,535	1,272	1,017	0,818	0,603	0,528
$k \cdot 10^4$ Cal.	1,88	1,58	1,33	1,18	0,89	0,62	0,53

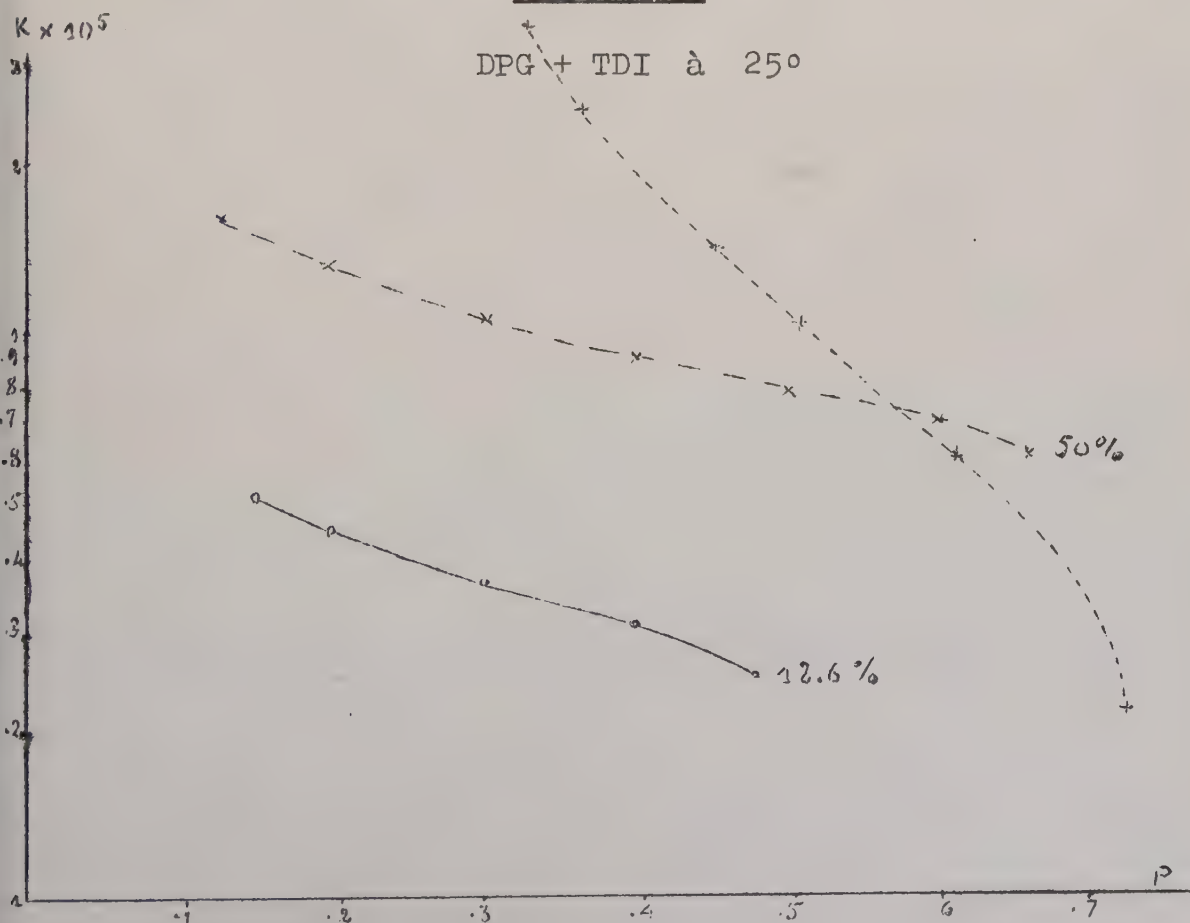
FIG. N° 54

DPG + TDI sans solvant à 60°



Nous avons étudié jusqu'à présent les variations de la constante de vitesse pour les différentes concentrations des réactifs et à différentes températures. Si nous essayons de grouper l'ensemble des résultats obtenus, nous voyons que les variations relatives de k s'accroissent à mesure que la concentration des réactifs augmente. Dans le cas où la réaction de polymérisation s'effectue dans les réactifs purs, sans addition de solvant, on constate un effondrement très rapide de la constante de vitesse lorsque le degré d'avancement de la polymérisation augmente. Les courbes données sur la figure 55, représentant k en fonction du degré d'avancement de la polymérisation, nous permettent de comparer l'évolution de la constante de vitesse en fonction de l'avancement de la polymérisation lorsque la réaction s'effectue à 25°.

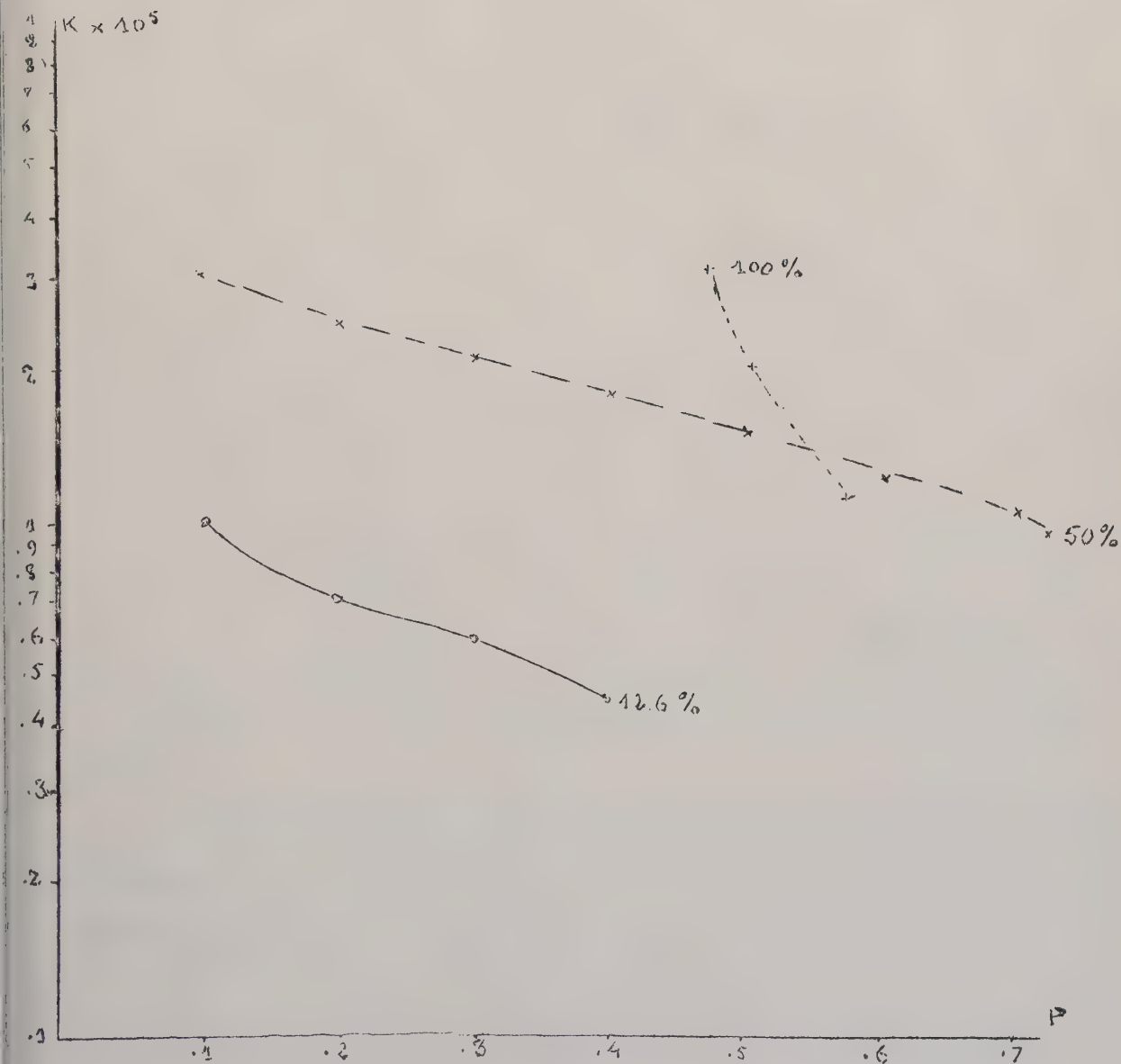
FIG. N° 55

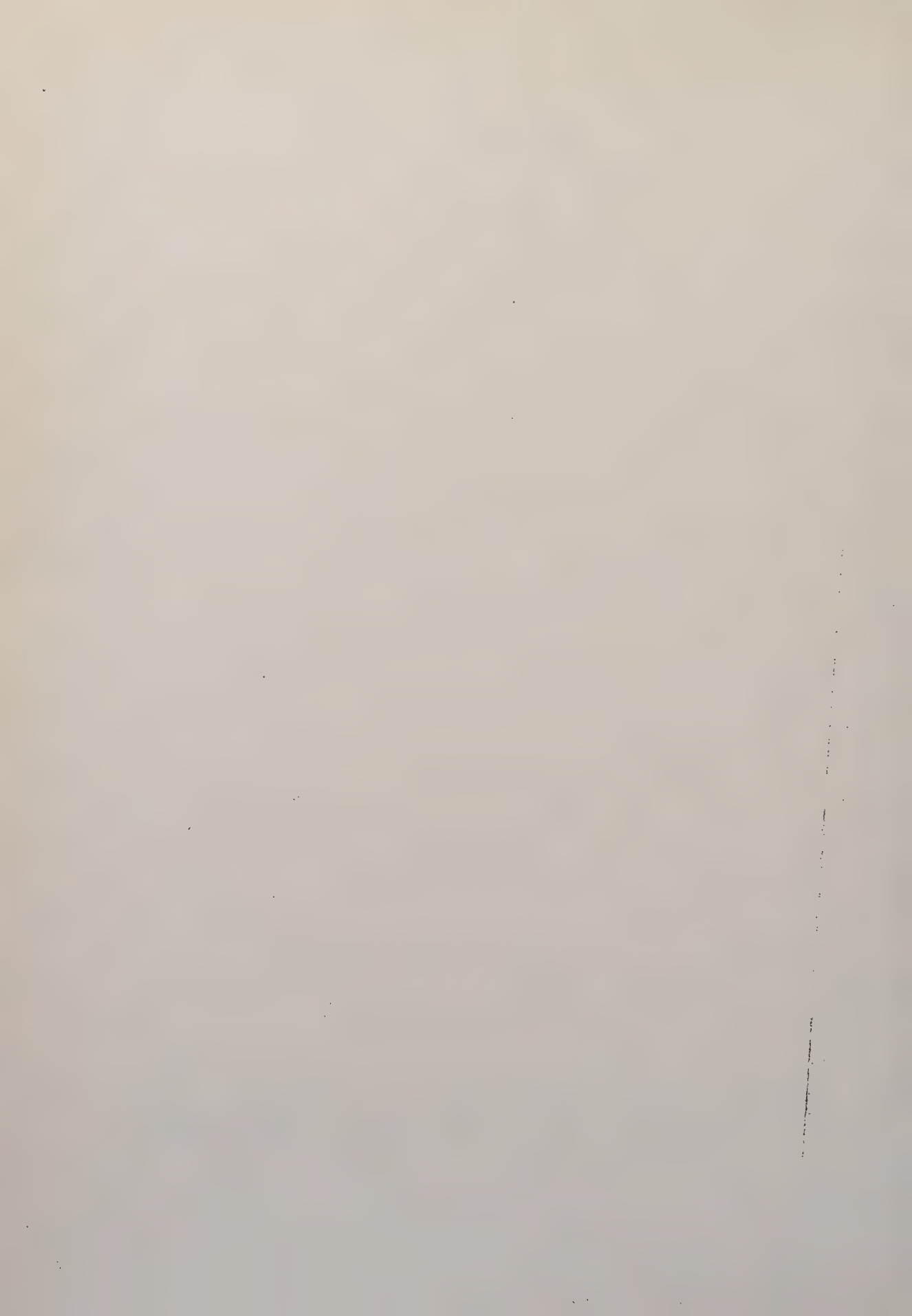


La figure 56 donne les courbes analogues obtenues à 40°

FIG. N° 56

DPG + TDI à 40°





DETERMINATION DE L'ETAT DE LA POLYMERISATION AU MOYEN DU SPECTRE INFRAROUGE

Toute substance organique possède une absorption sélective pour une certaine fréquence du spectre infrarouge. Pour certaines fonctions organiques qui correspondent à certains groupes d'atomes, tels que C=N, C=O, etc. on peut observer une vibration dans la direction de la liaison.

Si les atomes d'une molécule vibrent avec la même fréquence que la fréquence de la lumière incidente, la lumière incidente serait complètement ou partiellement absorbée. Ainsi, si un composé est irradié par la lumière infrarouge et la radiation transmise est représentée comme une fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde, le graphique obtenu peut être interprété comme une expression des vibrations intermoléculaires.

Puisque les fréquences des vibrations atomiques à l'intérieur d'une molécule sont de l'ordre de 10^{13} à 10^{14} cycles par sec. et leur amplitude est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} cm, on peut s'attendre à ce qu'une lumière de la même fréquence serait absorbée.

Chaque type de liaison est caractérisé par une bande d'absorption. Cette fréquence d'absorption peut être calculée théoriquement par l'équation :

$$\gamma = 4.133 \sqrt{\frac{K}{M}} \text{ cm}^{-1}$$

où $k = 4$ à 6.10^5 dynes pour la liaison simple,
 $k = 8$ à 10.10^5 " " " double
 $k = 12$ à 18.10^5 " " " triple

M est le poids moléculaire réduit = $\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

Cette fréquence caractéristique est en outre affectée par la position de la liaison dans la molécule, et la fréquence caractéristique calculée est seulement approximative.

Si nous avons un mélange de deux composants chacun d'eux ayant une fréquence d'absorption caractéristique, le spectre du mélange serait la superposition des spectres individuels des deux composants. Par la comparaison du spectre du mélange avec les spectres individuels des composants on peut déterminer leur concentration relative.

Dans un mélange réagissant la disparition d'une fréquence caractéristique d'une liaison laquelle disparaît pendant la réaction peut être utilisée pour suivre le déroulement de la réaction. Dans notre réaction, nous avons choisi de suivre la disparition de la liaison $N = C$ du groupe isocyanate qui possède une forte absorption à 2305 cm^{-1} .

Suivant la loi de Beer, si l'épaisseur de l'échantillon est constante, l'absorption de la lumière à différentes concentrations est une fonction exponentielle de la concentration.

$$I = I_0 e^{-k_{\nu}lc}$$

où I est l'intensité de la lumière après le passage à travers une épaisseur l ,

I_0 = l'intensité de la lumière incidente.

k_{ν} est la constante caractéristique de la substance et de la longueur d'onde de la lumière,

l = l'épaisseur de la substance absorbante.

c = la concentration de la substance ayant la fréquence d'absorption mesurée.

Dans notre étude, nous avons utilisé le spectromètre Perkin Elmer, Modèle I2C, et nous avons obtenu les résultats suivants en mesurant l'intensité de la bande 2305 cm^{-1}

Des quantités stoechiométriques de DPG et TDI ont été mélangées à la température ambiante (22.4°). Quelques gouttes du mélange ont été mises dans une cellule de CaF_2 (fluorure de calcium). On a pu obtenir un film très fin en appuyant convenablement les deux disques de la cellule.

En prenant la concentration de TDI comme unité au temps zéro nous obtenons $\frac{I}{I_0} = 0,04$

$$\text{comme } \ln \frac{I}{I_0} = -k_v l c$$

$$-k_v l = \ln 0,04 = -3,219$$

Pendant la réaction $c = \frac{N}{N_0}$ où N = les groupes libres d'isocyanate et N_0 = le nombre initial de groupes d'isocyanate.

$$\frac{N}{N_0} = 1-p$$

Dans notre expérience

$$\ln \frac{I}{I_0} = -3,219 (1-p)$$

Le tableau suivant donne les valeurs de $\frac{I}{I_0}$, la concentration en TDI trouvée, le degré d'avancement de polymérisation p , et la vitesse spécifique de la réaction calculée suivant une réaction du deuxième ordre.

TABLEAU N° 45

DPG + TDI sans solvant

Temps en minutes	$\frac{I}{I_0}$	Conc. TDI en %	p	k. 10^4
0	0,04	100		
8	0,074	82	0,18	1,39
18	0,0985	72	0,28	1,088
40	0,141	60,8	0,392	0,812
57	0,178	53,7	0,463	0,763
90	0,2035	49,5	0,505	0,572
108	0,2325	45,4	0,546	0,562

La courbe (57) est une copie du spectre infrarouge à environ 2305 cm^{-1} pris aux intervalles différents.

Les courbes (58) et (59) donnent le p et le k.

FIG. N° 57

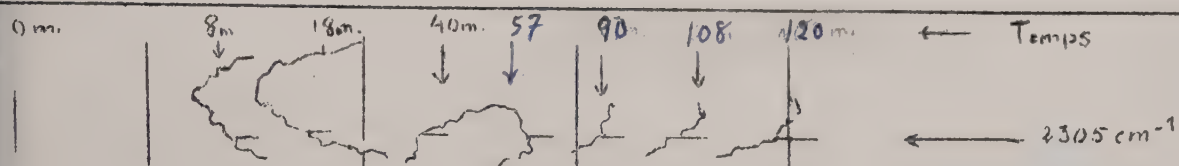
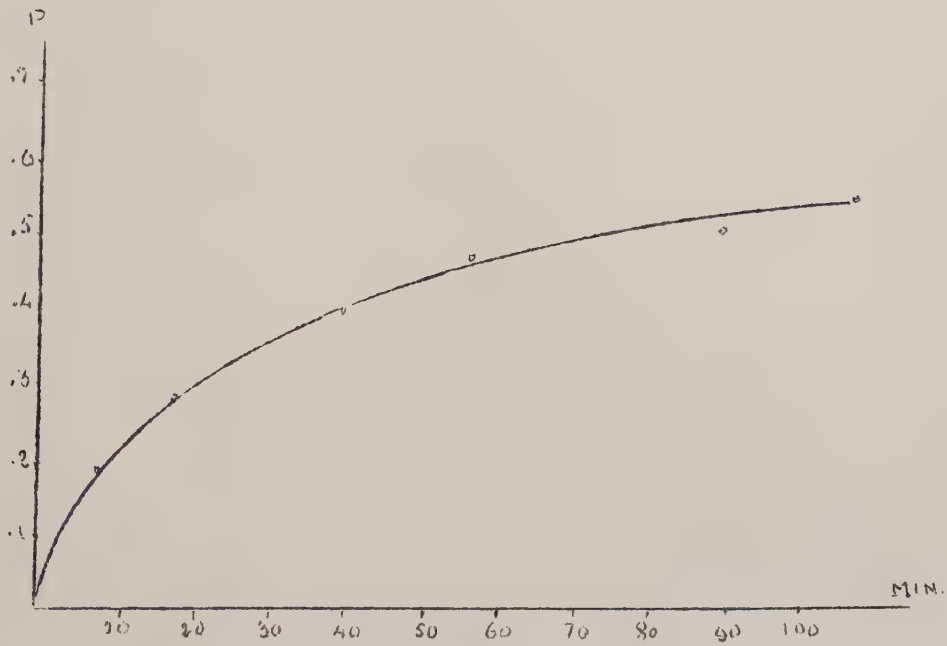
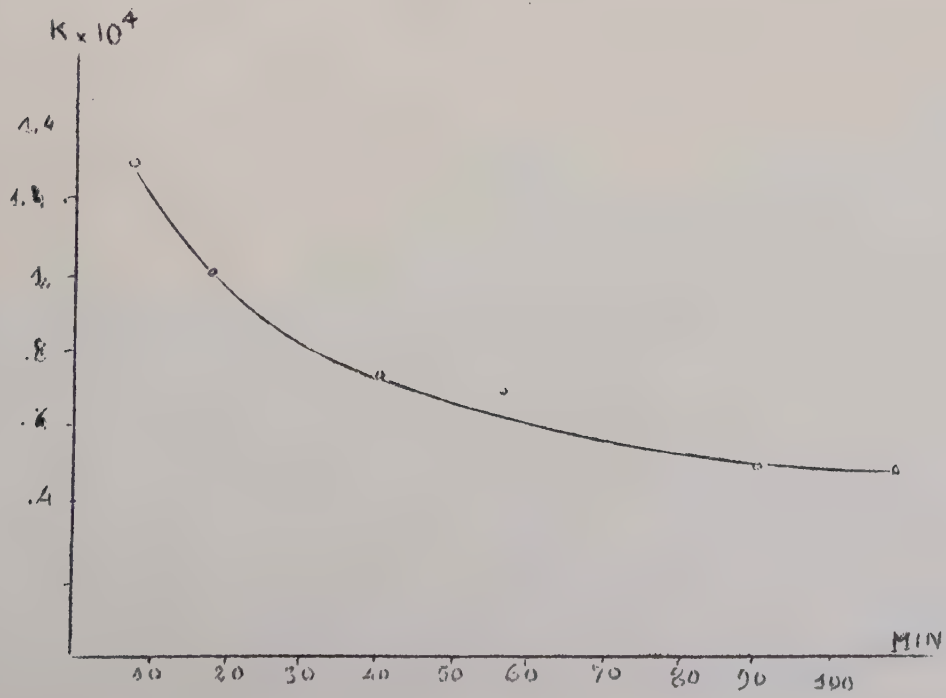
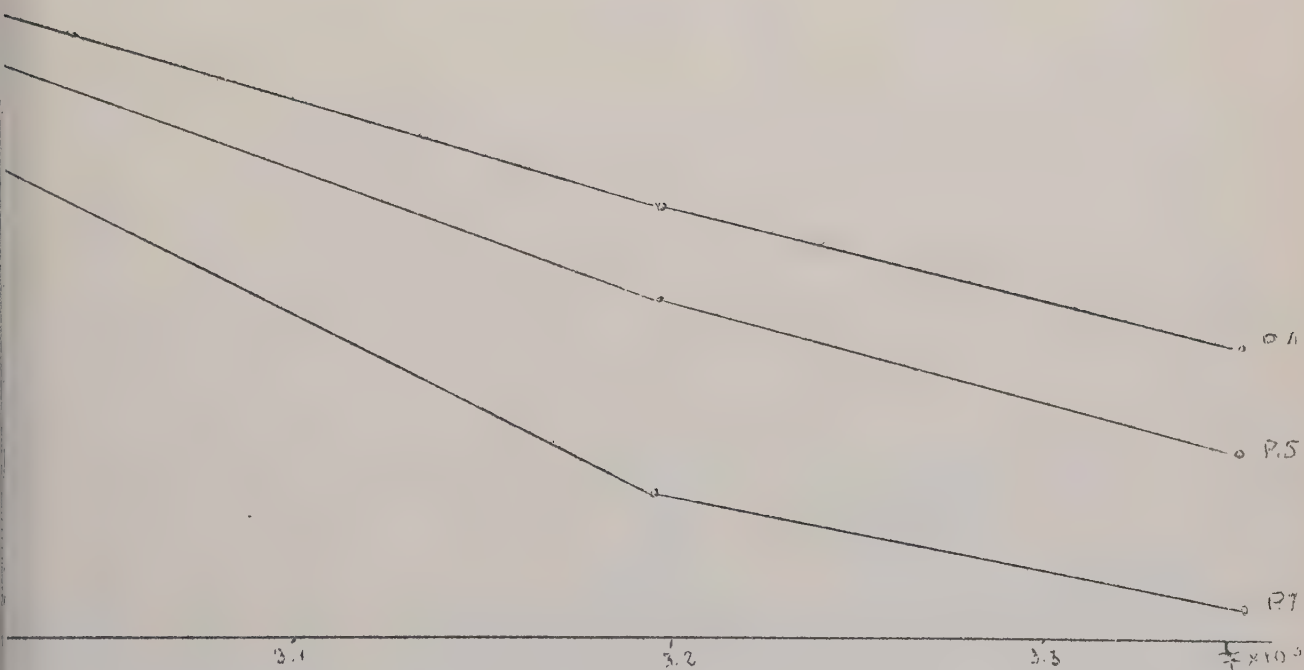


FIG. N° 58FIG. N° 59

3.- ENERGIE D'ACTIVATION.-

Dans ce cas aussi la réaction étant reproduite à trois températures différentes, il nous était possible de calculer l'énergie d'activation de la réaction de polymérisation. Les courbes données sur la figure 60 représentent les résultats obtenus pour différents degrés de polymérisation.

FIG. N° 60



Etant donné que nous n'obtenons pas de droites, on ne peut pas prétendre que l'énergie d'activation ne varie pas avec la température. Les valeurs obtenues se rapportent à des intervalles de températures étroits dans lesquels on peut considérer l'énergie d'activation comme à peu près constante.

Ici aussi, nous sommes amenés à faire la remarque que l'énergie d'activation augmente à mesure que la température s'élève.

Les tableaux suivants nous donnent l'énergie d'activation calculée par les courbes données précédemment aux différents degrés d'avancement de la polymérisation à 25-40° (46) 40-60° (47) et 25-60° (48).

TABLEAU N° 46

p = .4	E = 11,160 cal. par mol.
p = .5	E = 11,880 " " "
p = .7	E = 9,000 " " "

TABLEAU N° 47

p = .4	E = 13,200 cal. par mol.
p = .6	E = 16,330 " " "
p = .7	E = 22,800 " " "

TABLEAU N° 48

p = .4	E = 12,300 cal. par mol.
p = .5	E = 14,370 " " "
p = .7	E = 16,700 " " "

D. ETUDE DE LA REACTION ENTRE LE DIVINYLGLYCOL
et le TOLUYLENE DIISOCYANATE SANS SOLVANT A 40°

Dans cette réaction nous avons encore un glycol non saturé mais les facteurs stériques qui interviennent ne sont pas les mêmes. La vitesse de la réaction est naturellement changée, la constante change aussi, et nous retrouvons de nouveau que la constante de vitesse évolue avec le temps.

I - DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE PAR DOSAGE
DES GROUPES TERMINAUX

La solution initiale contient 1,14 gr. de divinylglycol et 1,74 gr de toluyène diisocyanate. Cette solution est maintenue dans un thermostat à 40°. Les échantillons prélevés à des intervalles de temps donnés sont dosés comme dans les cas précédents. Les résultats obtenus par les dosages nous permettent de calculer le degré d'avancement de la polymérisation, la masse moléculaire moyenne par nombre $\bar{M}_n$, la masse moléculaire, moyenne par poids $\bar{M}_p$ et le degré moyen de polymérisation $\bar{DP}$. Les résultats sont donnés dans le tableau (49) qui suit :

TABLEAU N° 49

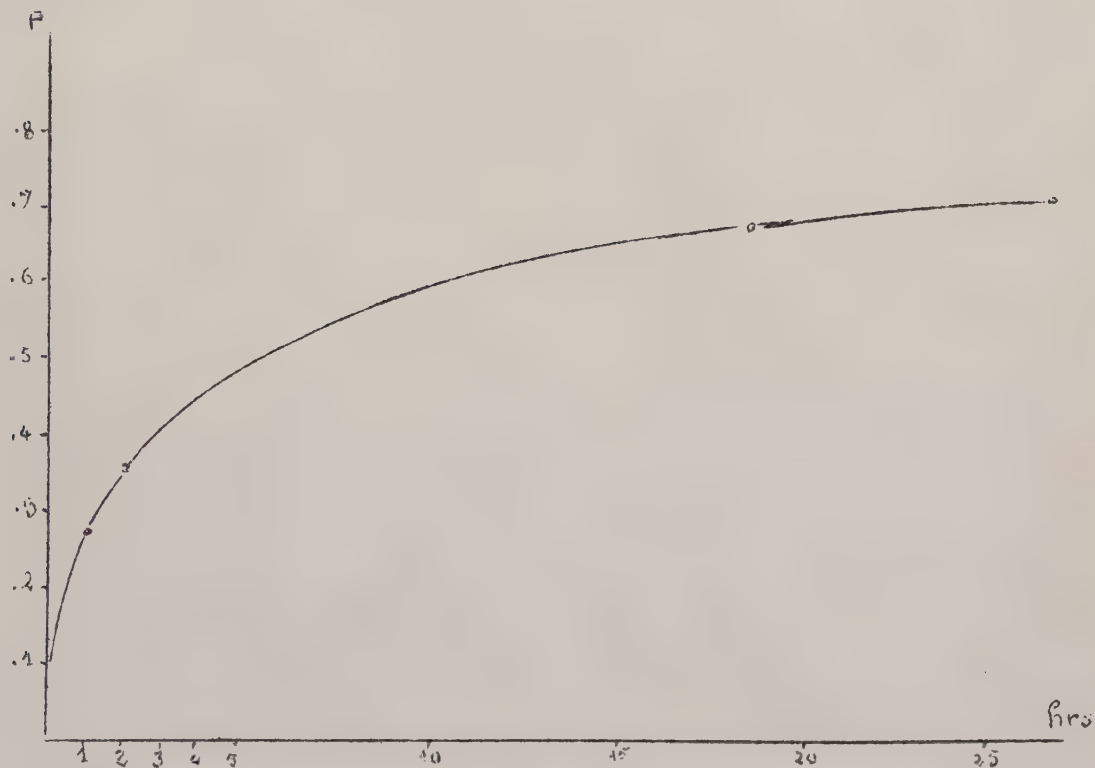
DVG + TDI sans solvant à 40°

Temps	1 hr.	2 hrs.	18 Hrs 45 min.	26 Hrs 35 min.
p	0,275	0,353	0,683	0,717
I-p	0,725	0,647	0,317	0,283
$\bar{DP}$	1,38	1,55	3,10	3,53
$\bar{M}_n$	199	224	455	508
$\bar{M}_p$	254	303	765	673

La figure (6I) donne la courbe qui représente le degré d'avancement de la polymérisation en fonction du temps.

FIG. N° 6I

DVG + TDI sans solvant à 40°



2. CONSTANCE DE VITESSE DE LA REACTION

L'étude de la variation du degré d'avancement de la polymérisation en fonction du temps permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse de la réaction pour chaque intervalle de temps donné. Le tableau (50) donne les

résultats obtenus : $k=k_0-\beta\sqrt{p}$

TABLEAU N° 50

DVG + TDI sans solvant à 40°

$$k_0 = 5,95 \cdot 10^{-5} / \beta = 6,22 \cdot 10^{-5}$$

Temps	15 min.	1 hr.	2 hrs	18hrs. 45 min	26hrs 35min
$k \cdot 10^5$	0,1443	0,275	0,353	0,683	0,717
Exp.	4,725	2,69	1,94	0,815	0,677
$k \cdot 10^5$					
Cal.	3,59	2,69	2,27	0,82	0,68

La Figure (62) représente la courbe de variation de k en fonction du degré d'avancement de la polymérisation.

FIG. N° 62

DVG + TDI sans solvant à 40°



E. ETUDE DE LA REACTION ENTRE L'ETHYLENEGLYCOL
ET LE TOLUYLENE DIISOCYANATE.

Nous avons voulu vérifier dans quelles mesures les remarques exposées dans les chapitres précédents concernant la cinétique de la réaction de polymérisation entre un glycol non-saturé et le toluylène diisocyanate s'appliqueraient aussi dans le cas où le glycol est un glycol saturé.

Du fait de l'absence de doubles liaisons et du changement dans les facteurs stériques on s'attend évidemment à un changement de la constante de vitesse et une modification de la vitesse de la réaction. On aurait pu supposer que la réaction aurait une autre cinétique. La constante de vitesse est différente, bien entendu, mais elle est affectée des mêmes facteurs que dans les réactions étudiées précédemment. k varie avec le temps, avec le degré d'avancement de la polymérisation et avec l'augmentation de la viscosité de la solution.

I - DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE PAR DOSAGE
des GROUPES TERMINAUX

La réaction de polymérisation entre l'éthylèneglycol et le toluylène diisocyanate a été étudié dans un solvant et en absence de tout solvant.

Lorsqu'on veut suivre la réaction dans un milieu de solvant, on met en présence 9,29 gr de toluylène diisocyanate et 3,31 gr d'éthylèneglycol auquel on ajoute 92,2 gr de dioxane pour compléter à 100 cc. Cette solution est maintenue dans un ballon à col long dans un thermostat à 25°. Les échantillons prélevés à des intervalles de temps bien définis sont dosés comme dans les cas précédents. Les résultats obtenus expérimentalement nous ont donné la possibilité de calculer le degré d'avancement de la polymérisation, la masse moléculaire moyenne par nombre $\bar{M}_n$; la masse moléculaire moyenne par poids $\bar{M}_p$, ainsi que le degré moyen de polymérisation $\bar{DP}$. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau (51) qui suit :

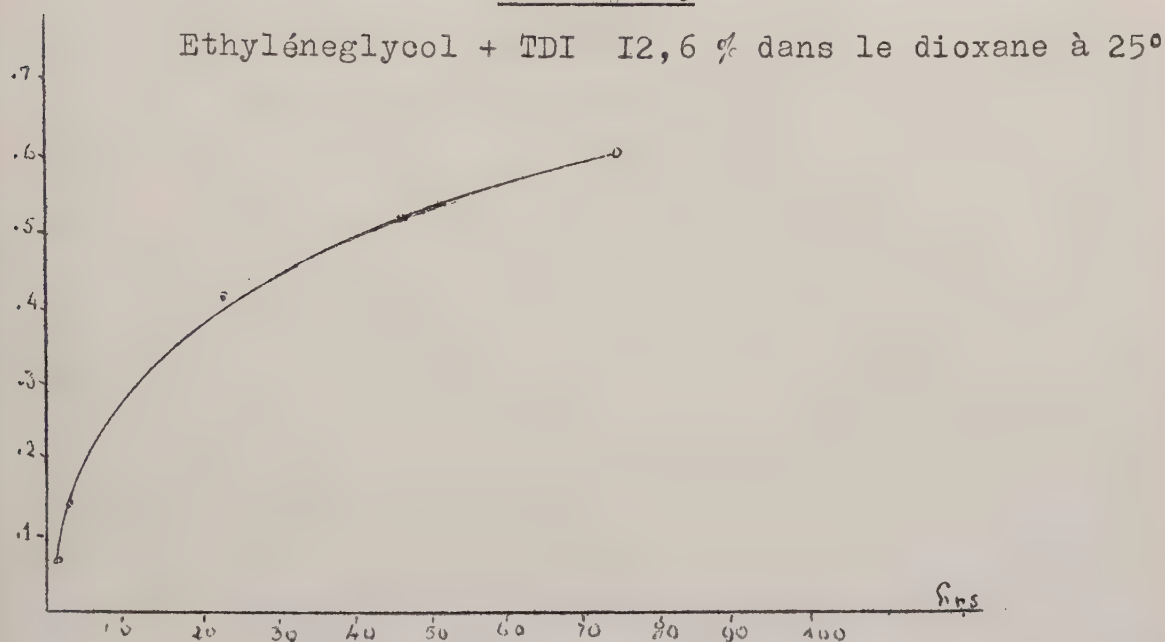
TABLEAU N° 51

Ethylèneglycol + TDI 12,6 % dans le dioxane à 25°

Temps	1 hr.	2 hrs 47 min	22 hrs 55 min	46 hrs 35 min	74 hrs 30 min
p	0,0647	0,1445	0,413	0,518	0,60
I-p	0,9353	0,8555	0,587	0,482	0,39
$\bar{DP}$	1,07	1,17	1,7	2,07	2,55
$\bar{M}_n$	128	138	201	244	301
$\bar{M}_p$	136	158	284	370	483

La figure (63) donne la courbe qui représente la variation du degré d'avancement de la polymérisation en fonction du temps.

FIG. N° 63



La polymérisation de l'éthyléneglycol avec le toluylène diisocyanate a été étudiée en présence de 50 % de dioxane comme solvant à 40°. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau (52).

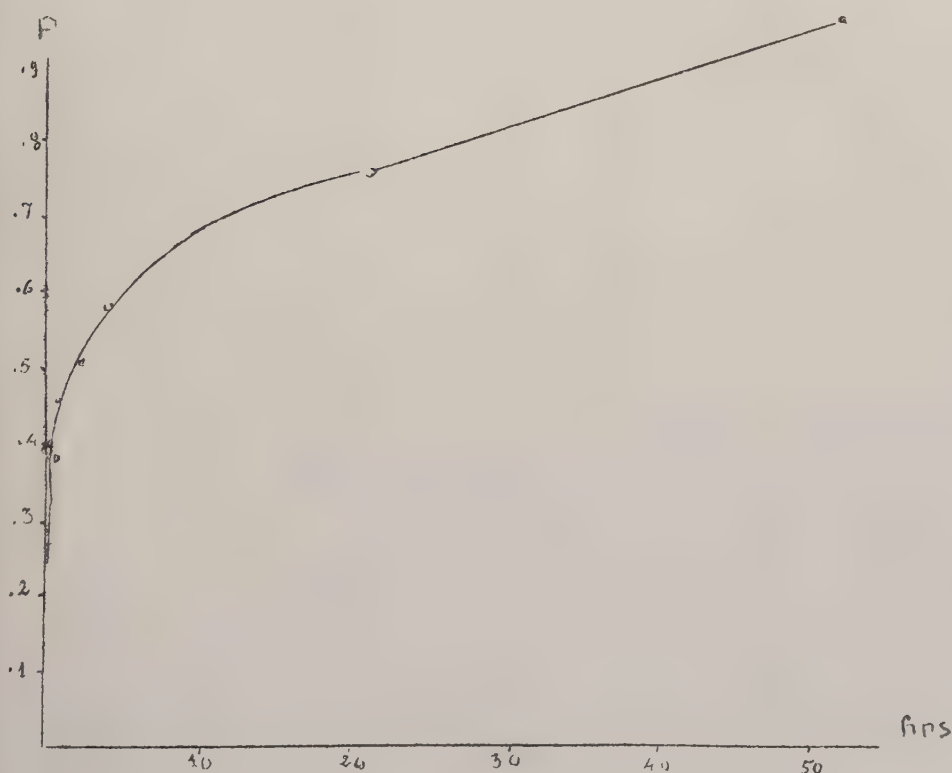
TABLEAU N° 52.

Temps	0 13 min.	0 30 min.	2 hrs	3 hrs 43 min.	5 hrs	21 hrs 20 min.	51 hrs 50 min.
p	0,389	0,452	0,508	0,582	0,644	0,767	0,963
I-p	0,611	0,548	0,492	0,418	0,356	0,233	0,037
DP	1,64	1,82	2,03	2,39	2,81	4,29	27
M _n	194	215	240	282	332	507	3180
M _p	270	312	362	446	545	813	6230

Sur la figure (64) est donnée la courbe $p = f(t)$ dans le cas de l'éthylèneglycol et le toluylène diisocyanate plus 50 % de dioxane.

FIG. 64

Ethylèneglycol + TDI 50 % dans le dioxane à 40°



La réaction entre l'éthylèneglycol et le toluylène diisocyanate a été étudiée, aussi, à l'absence de tout solvant. Les résultats obtenus à 25° sont donnés sur le tableau (53),

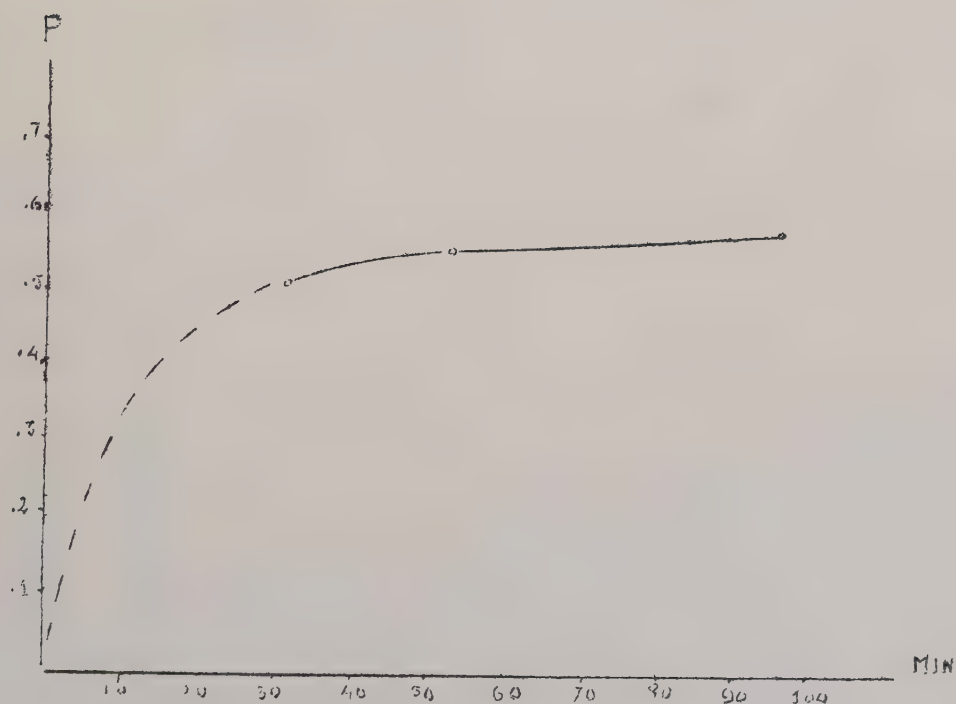
et la figure (65) représente la courbe $p = f(t)$.

TABLEAU N° 53

Ethylèneglycol + TDI sans solvant à 25°

Temps	0 31 min.	0 52 min.	1 hr. 37 min.
p	0,512	0,55	0,583
1-p	0,488	0,45	0,417
DP	2,04	2,22	2,4
Mn	241	262	284
Mp	364	407	450

FIG. N° 65



La même réaction étudiée à 40° nous a permis d'obtenir les résultats groupés sur le tableau (54).

TABLEAU N° 54

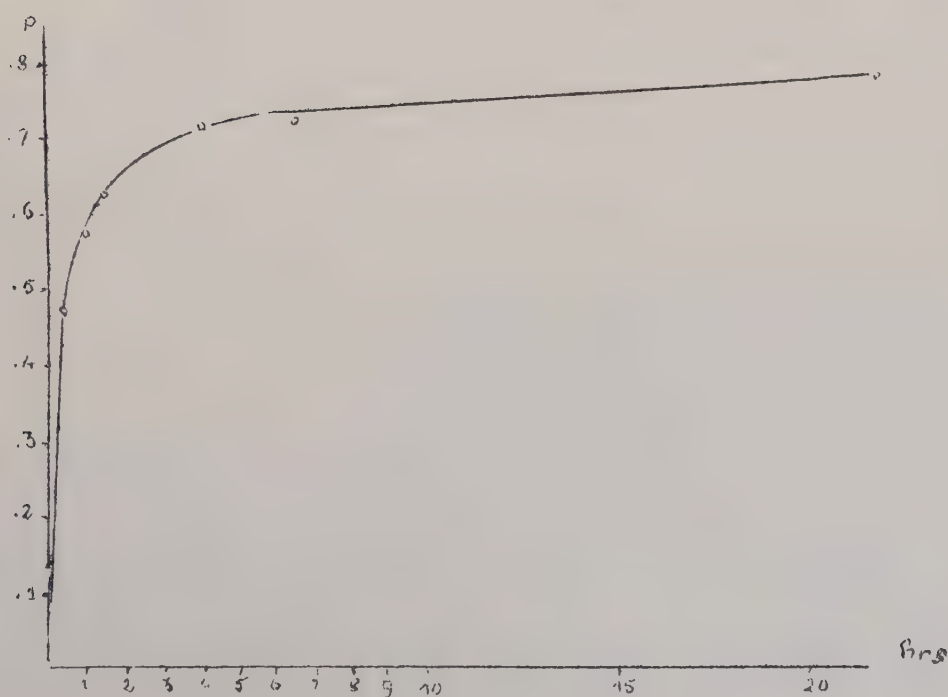
Ethylèneglycol + TDI sans solvant à 40°

temps	0 15 min.	0 43 min.	1hr 13 min.	3hrs 55 min.	6hrs 15 min.	21hrs 55 min.
p	0,482	0,574	0,633	0,715	0,728	0,787
I-p	0,518	0,426	0,367	0,285	0,272	0,213
$\overline{DP}$	1,93	2,35	2,73	3,51	3,68	4,69
M _n	228	278	322	415	434	554
M _p	338	438	526	712	752	990

La figure (66) représente la courbe $p = f(t)$:

FIG. N° 66

Ethylèneglycol + TDI sans solvant à 40°

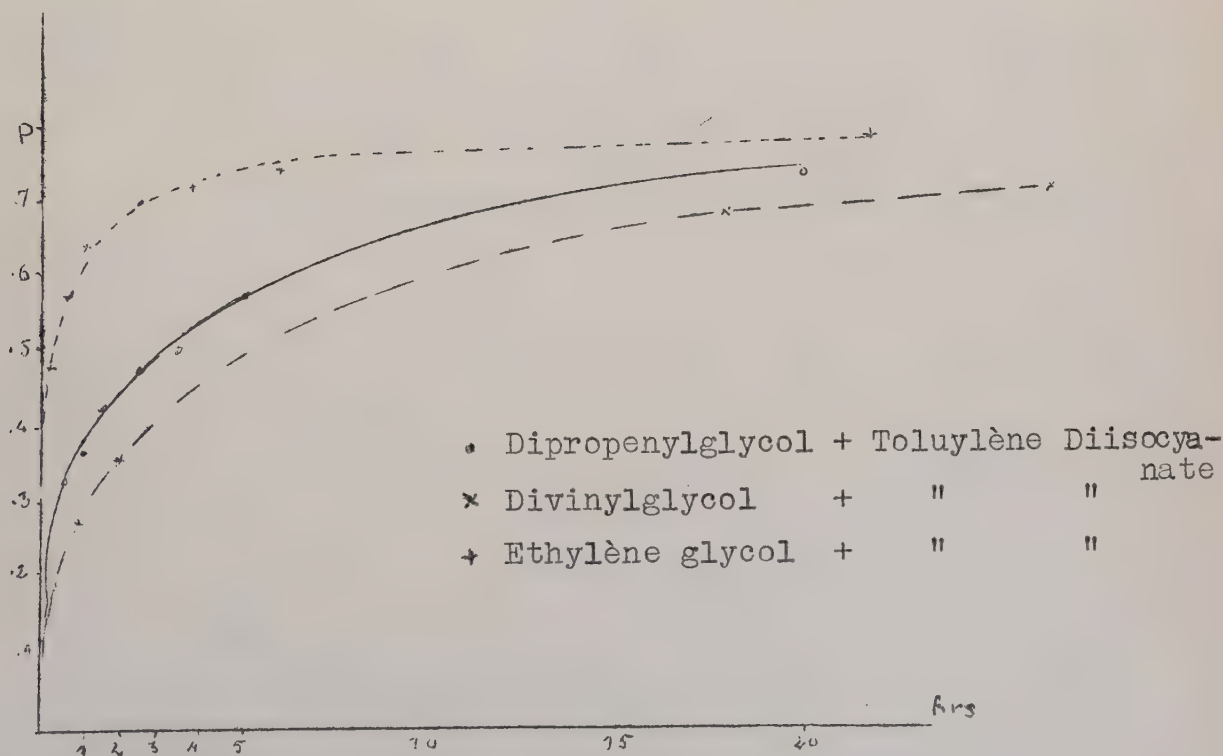


Sur la figure (67) sont données les courbes qui expriment l'évolution du degré d'avancement de la polymérisation dans les cas des deux glycols non saturés et du glycol saturé chacun polymérisé avec le toluylène diisocyanate.

On constate d'après l'ensemble des résultats obtenus que pour le glycol saturé avec un poids moléculaire relativement bas, et pour lequel il n'y a pas d'empêchement stérique, la réaction se déroule beaucoup plus vite que dans les autres cas.

FIG. No. 67

Réactions sans solvant à 40°



2. CONSTANCE DE VITESSE DE LA REACTION.

Les résultats que nous venons d'exposer nous permettent de calculer les valeurs de la constante de vitesse des réactions. Les tableaux et les graphiques obtenus résument les calculs effectués sur les données obtenues expérimentalement.

A une concentration de 12,6 % dans le dioxane à 25°, nous avons obtenu les résultats donnés dans le tableau (55) et la courbe (68). $k = k_0 - \beta \sqrt{p}$

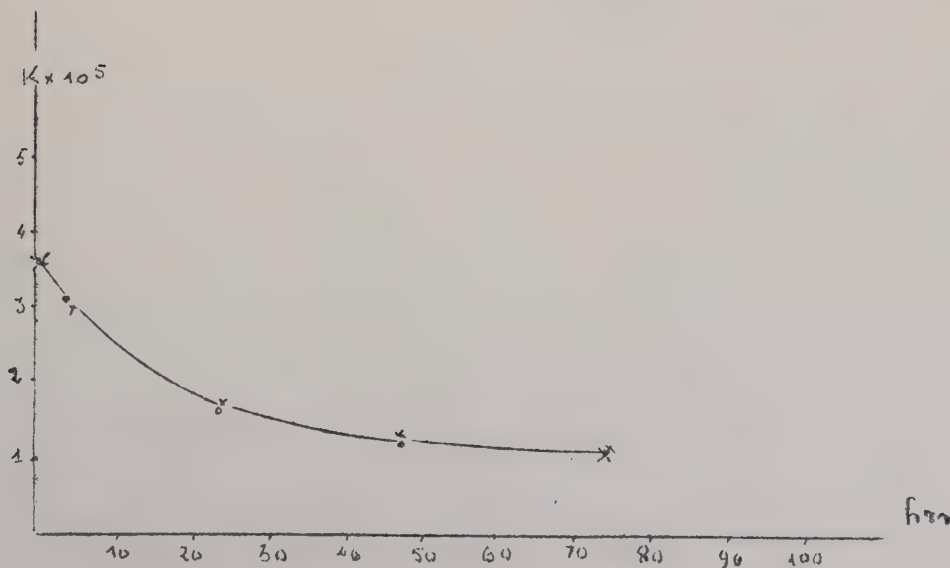
TABLEAU N° 55

$$k_0 = 4,83 \cdot 10^{-5} \quad \beta = 4,8 \cdot 10^{-5}$$

Temps	1 hr.	2 hrs 47 min.	22 hrs 55 min.	46 hrs 35 min.	74 hrs 30 min.
p	0,0647	0,1445	0,413	0,518	0,608
$k \cdot 10^5$ Exp.	3,6	3,16	1,6	1,2	1,084
$k \cdot 10^5$ Cal.	3,6	3,01	1,74	1,37	1,09

FIG. N° 68

Ethylèneglycol + TDI 12,6 % dans le dioxane à 25°



A une concentration de 50 % dans le dioxane à 40°, nous avons obtenu les résultats donnés dans le tableau (56) et la figure (69). $k = k_0 - \beta \sqrt{p}$

TABLEAU N° 56

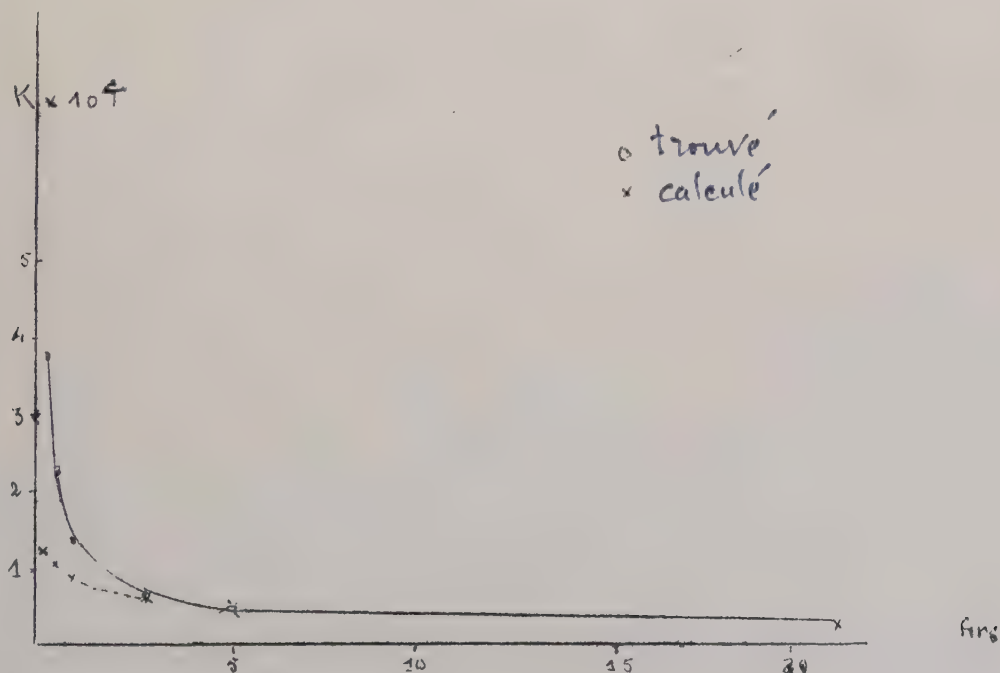
Ethylèneglycol + TDI 50 % dans le dioxane à 40°

$$k_0 = 3,84 \cdot 10^{-4} \quad \beta = 4,16 \cdot 10^{-4}$$

Temps	13 min.	30 min.	1 hr	2 hrs 43 min.	5 hrs	21 hrs 20 min.
p	0,389	0,452	0,508	0,582	0,644	0,767
$k \cdot 10^4$	3,85	2,162	1,36	0,673	0,464	0,203
Exp.						
$k \cdot 10^4$ Cal.	1,24	1,05	0,883	0,673	0,503	0,203

FIG. N° 69

Ethylèneglycol + TDI 50 % dans le dioxane à 40°



Pour la réaction de 1(éthylèneglycol et du toluylène diisocyanate sans solvant à 25°, les résultats sont donnés dans le tableau (57) et la figure (70). $k = k_0 - \beta \sqrt{p}$

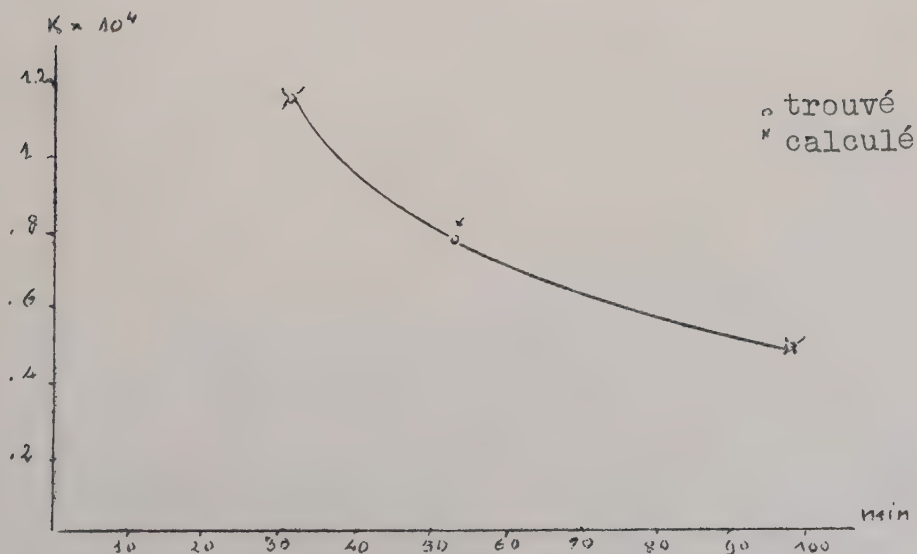
TABLEAU N° 57

$$k = 9,02 \cdot 10^{-4} \quad \beta = 11,05 \cdot 10^{-4}$$

Temps	31 min.	52 min.	37 ^{hr} min.
p	0,512	0,55	0,583
$k \cdot 10^4$ Exp.	1,12	0,778	0,478
$k \cdot 10^4$ Cal.	1,12	0,83	0,478

FIG. N° 70

Ethylèneglycol + TDI sans solvant à 25°



La même réaction, sans solvant à 40°, nous donne les résultats dans le tableau (58) et la courbe (71) $k = k_0 / \beta \sqrt{p}$

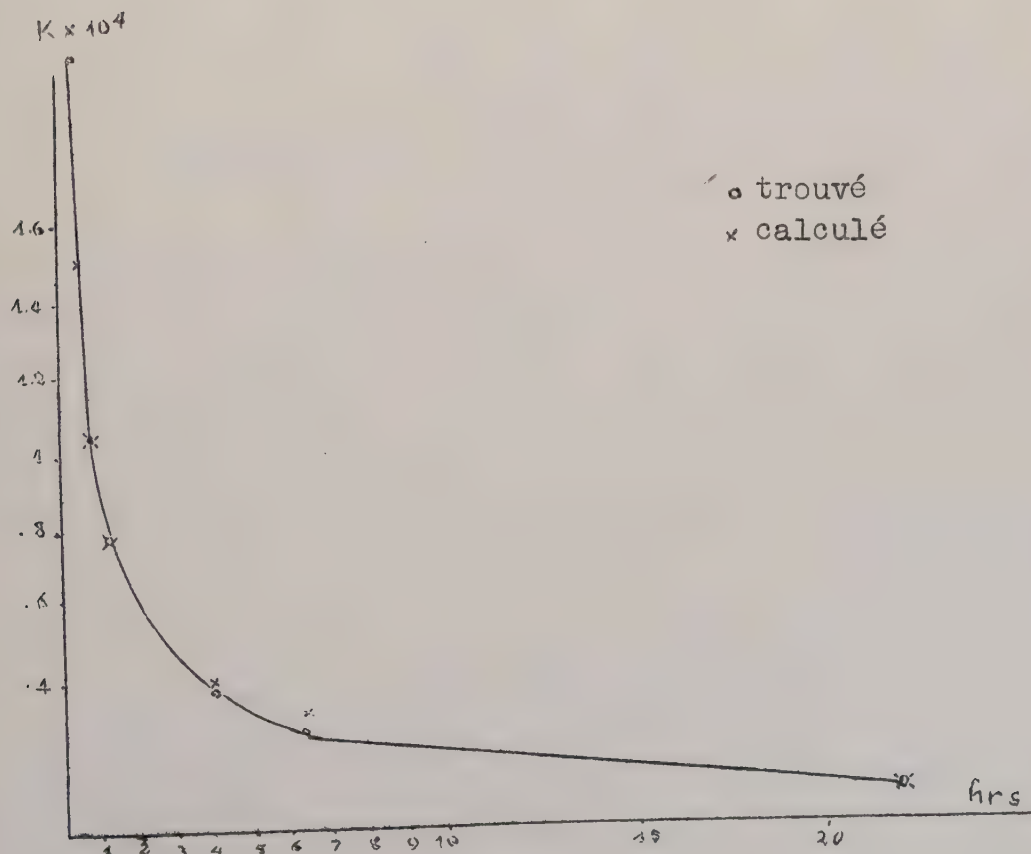
TABLEAU N° 58

$$k_0 = 6,55 \cdot 10^{-4} \quad \beta = 7,28 \times 10^{-4}$$

Temps	15 min.	43 min.	1 hr 13 min.	3 hrs 55 min	6 hrs 15 min	21 hrs 55 min.
p	0,482	0,574	0,633	0,715	0,728	0,787
$K \cdot 10^4$	2,05	1,039	0,784	0,364	0,232	0,0932
Exp.						
$k \cdot 10^4$	1,5	1,04	0,77	0,4	0,33	0,093
Cal.						

FIG. N° 71

Ethylèneglycol + TDI sans solvant à 40°



3. VISCOSITE.

La variation de la viscosité en fonction de la concentration a été étudiée dans le cas de la solution de l'éthylène-glycol et du totuylène diisocyanate en présence de 87,4 % de dioxane comme solvant à 25°. La viscosité mesurée est liée au degré d'avancement de la polymérisation par l'équation

$$\log \eta_{\text{relrel}} = A \sqrt{c} \left(\sqrt{\frac{1+p}{1-p}} - 1 \right)$$

Les figures (72) et (73) représentent la courbe

$$\log \eta_{\text{relrel}} = f\left(\frac{1+p}{1-p}\right) \quad A = 0,428$$

TABLEAU N° 59

Ethylèneglycol + TDI 12,6 % dans dioxane à 25°

p	0,064	0,1445	0,413	0,518	0,608
η_{relrel}	1,025	1,048	1,215	1,31	1,44
$\log \eta_{\text{relrel}}$	0,0107	0,0204	0,0846	0,1173	0,1584

FIG. No 72

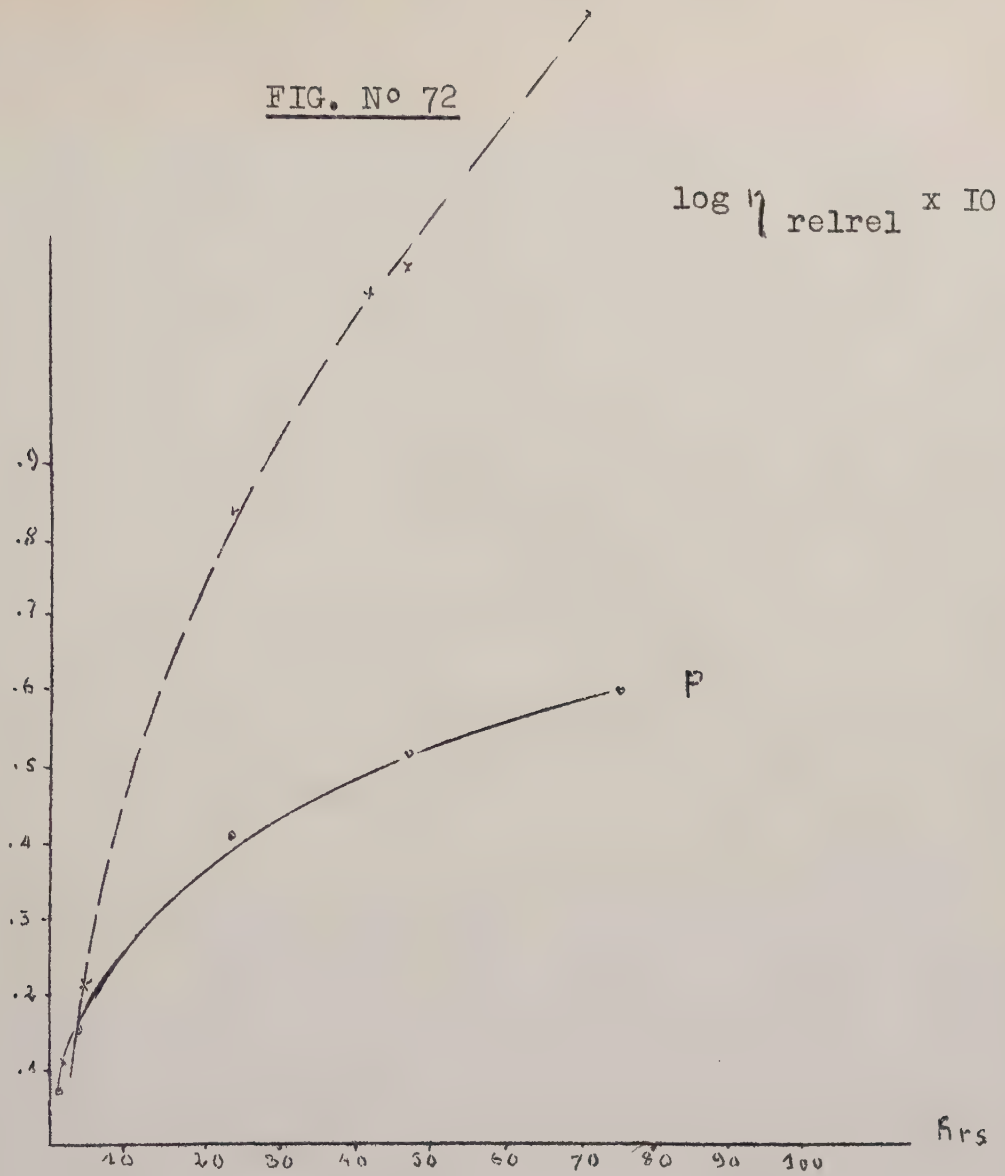
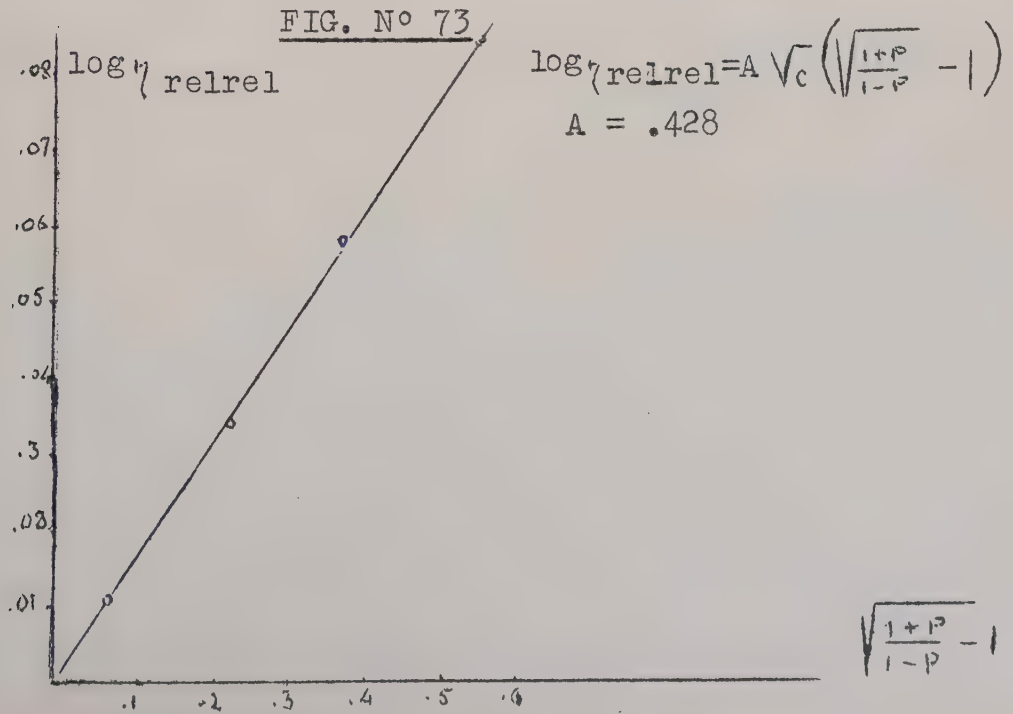


FIG. No 73



Des mesures analogues ont été effectuées sur une solution initiale contenant de l'éthylèneglycol plus du toluylène diisocyanate en présence de 50 % de dioxane comme solvant à 40°.

Les résultats obtenus nous ont permis de construire la courbe donnée sur les figures (74) et (75). $A. = 0,657$

TABLERAU N° 60

Ethylèneglycol + TDI 50 % dans le dioxane à 40°

p	0,40	0,496	0,604	0,65
η relrel	1,67	2,165	3,19	4,5
log η relrel	0,2227	0,3358	0,5038	0,6532

FIG. N° 74

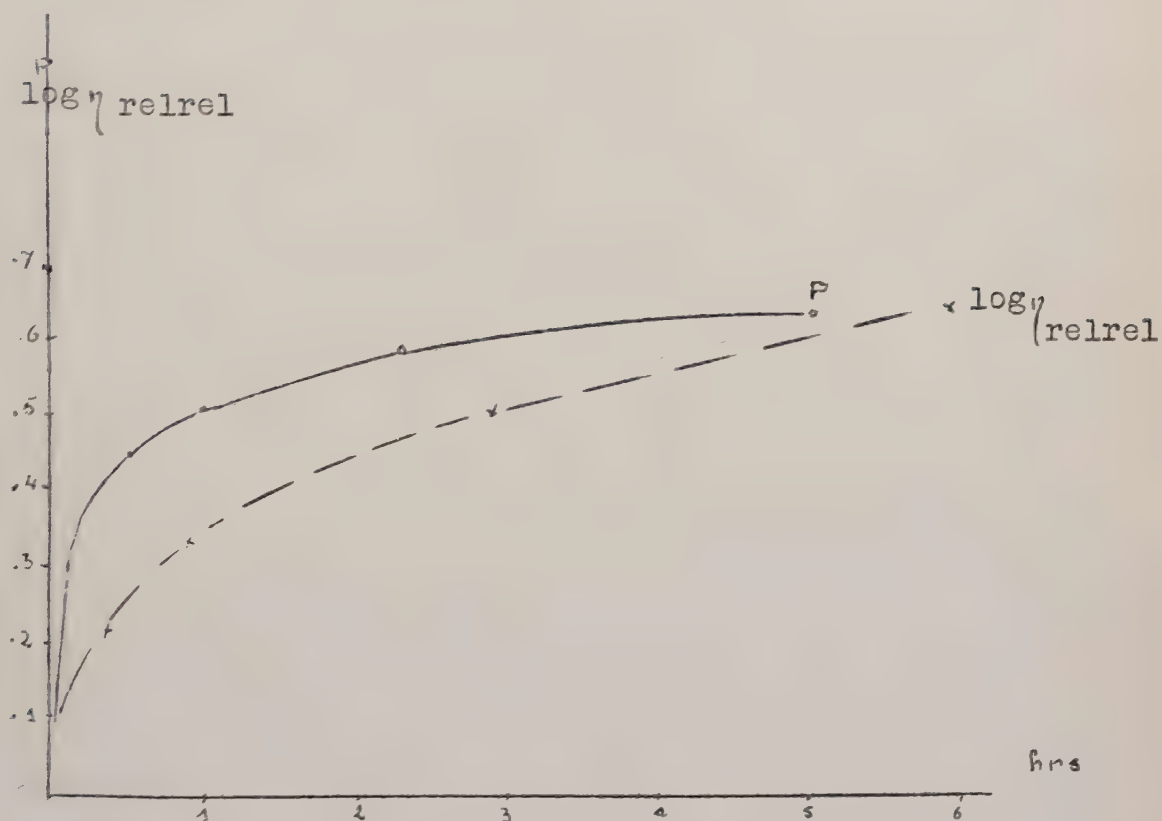
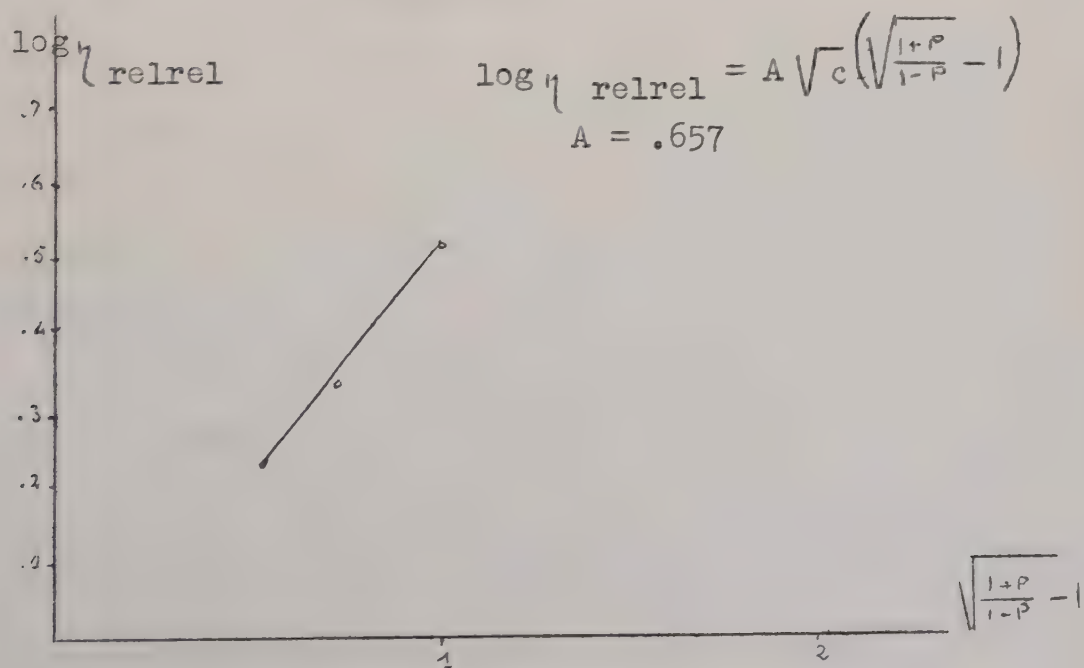


FIG. N° 75



FRACTIONNEMENT

Pendant les processus de condensation, de polymérisation ou de polyaddition, on obtient un mélange de produits qui en principe ont une similitude de structure, mais diffèrent notablement par leurs poids moléculaires. Dans le but de donner un meilleur aperçu sur les composants du mélange, il est nécessaire de les séparer par fractionnement en des corps aussi homogènes que possible. Les méthodes actuelles de fractionnement se prêtent difficilement à une analyse théorique quantitative et restent seulement les procédés empiriques.

La méthode que nous avons adoptée est la précipitation graduelle des fractions du polymère par l'addition d'un non solvant, - eau à la solution de pyridine de nos polymères. Lorsque le non solvant est ajouté lentement à la solution, à un moment donné il apparaît un trouble, c'est-à-dire la solution est séparée en deux phases : solide et liquide. Le premier qui précipite est le polymère dont le poids moléculaire est le plus élevé puisqu'il est le moins soluble. Après un certain temps ou après centrifugation, le précipité tombe au fond, le liquide clair surnage, la solution est décantée et l'opération est répétée jusqu'à ce que tout le solute soit divisé en fractions.

Evidemment une solution de polymères donnée peut être séparée en autant de fractions que l'on veut. Dans notre travail, par l'addition de quantités connues de non solvant, nous avons obtenu 11 à 18 fractions qui sont suffisantes pour qu'on puisse

obtenir des données précises sur la distribution du poids moléculaire des polymères.

L'équilibre thermodynamique entre deux phases peut être exprimé, suivant Boltzmann, par

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{\frac{E}{RT}}$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations respectives du polymère dans les phases 1 et 2, T est la température de fractionnement E est la variation de l'énergie potentielle nécessaire pour faire passer le corps d'une phase à l'autre et R est la constante de gaz.

Broenstead considère que E dans l'équation précédente est proportionnel au poids moléculaire du polymère, donc

$$E = M_w \cdot \epsilon$$

où ϵ est l'énergie nécessaire pour qu'une molécule de base passe d'une phase à l'autre.

L'exemple suivant nous donne le fractionnement d'un polymère du dipropénylglycol et du toluylène diisocyanate :

Dipropénylglycol - 4,48 gms

Toluylène diisocyanate - 5,50 gms

Les liquides sont mélangés dans un tube à essai bien bouché à température ambiante (20°). Après 24 heures, le mélange est complètement solidifié. Après 10 jours à température ambiante, le tube à essai est mis dans une étuve à 95° pendant 10 jours.

Le dosage nous donne :

$$p = 0,973$$

$$M_n = 6,960$$

7,86 gms. du polymère sont dissous dans 250 cc. de pyridine.

La solution est refroidie jusqu'à 15° et de l'eau distillée est ajoutée lentement jusqu'au premier trouble. Cela exige 100 cc. d'eau. Puisque il y a un peu d'élévation de température la solution est refroidie à 15° et centrifugée pendant une heure à 2100 TPM. La solution est encore refroidie et maintenue à 15° pendant la nuit. La solution surnageante est décantée. Le précipité est dissous dans la pyridine et après évaporation du solvant, il est séché jusqu'à poids constant de 100°.

La solution surnageante est refroidie à 15° et 25 cc. d'eau distillée sont ajoutés pour séparer la deuxième fraction de la même manière.

Pour obtenir les fractions suivantes une quantité définie d'eau - 25 cc. - est ajoutée chaque fois, sauf aux dilutions

très élevées auxquelles on ajoute des multiples de 25 cc.

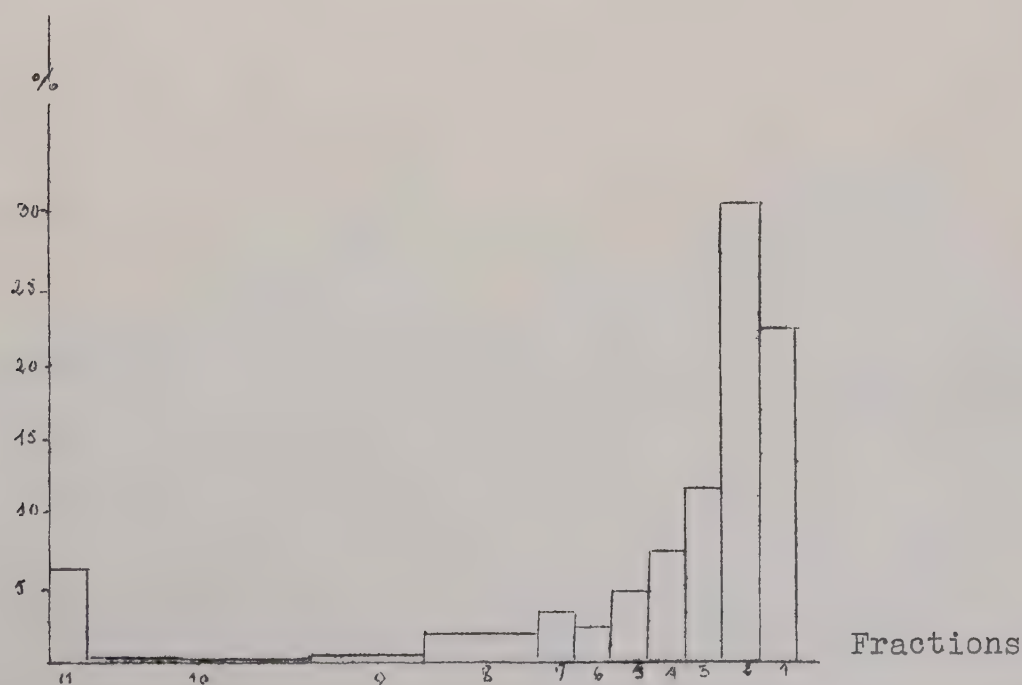
Le tableau (6I) nous donne le volume d'eau ajouté pour obtenir chaque fraction, le pour cent du solvant dans la solution, le poids et le pour cent de chaque fraction.

TABLEAU N° 6I

Fraction	N° I	2.	3	4	5	6	7	8	9	IO	II
Eau	IOO	25	25	25	25	25	25	25	75	150	Evap.
% solv.	71,3	66,7	62,6	58,8	55,6	52,7	50	43,4	38,5	31,3	--
Pds gm	1,774	2025	0,772	0,497	0,311	0,173	0,238	0,412	0,125	0,1285	0,424
%	22,35	30,9	11,7	7,52	4,97	2,61	3,6	6,22	1,91	1,94	6,42

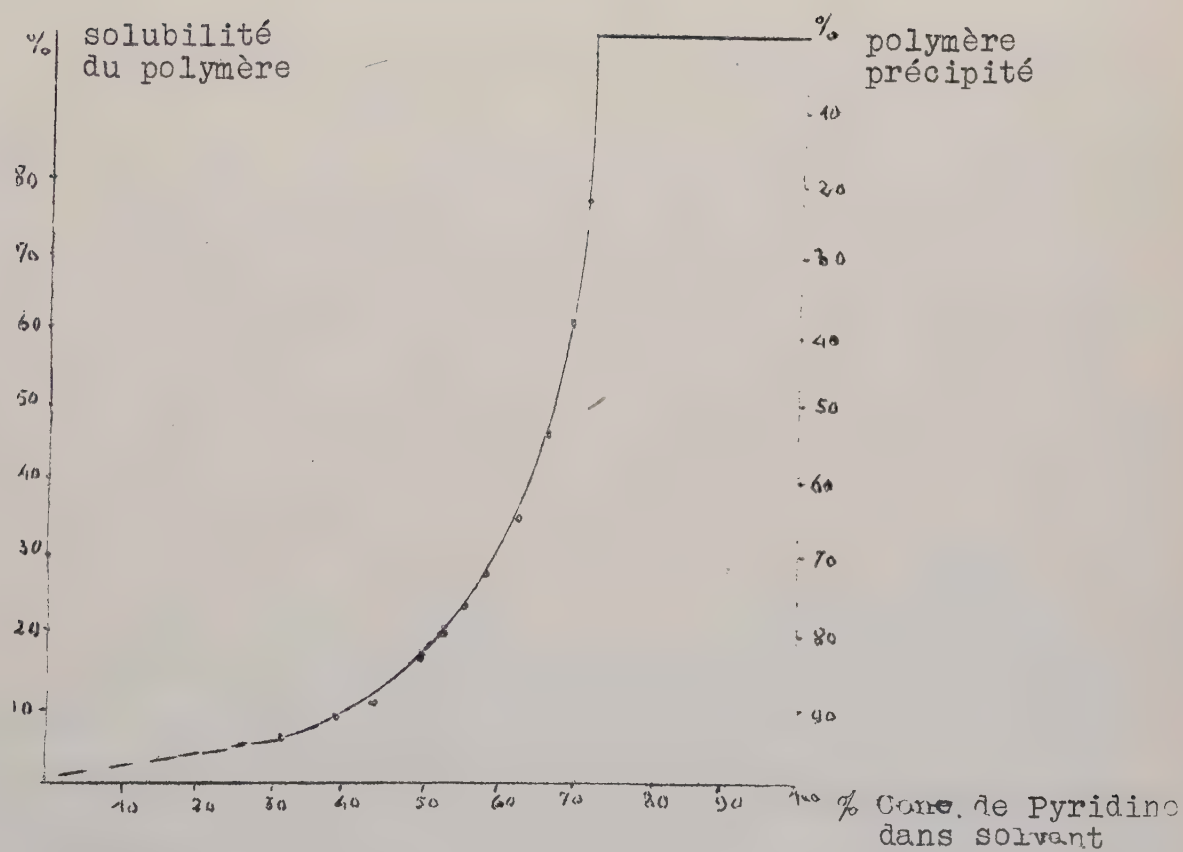
La courbe (76) donne les mêmes résultats.

FIG. N° 76



La figure 77 donne le rapport entre la composition du solvant et la solubilité du polymère à 15°

FIG. No 77



III . - CONCLUSIONS GENERALES.

Le premier but que nous nous sommes proposé dans ce travail c'est d'examiner la possibilité de former des polymères à partir de glycols non saturés. Après avoir constaté que l'on peut condenser des glycols simples avec des acides dibasique et vérifié la possibilité de polymériser les glycols en présence de peroxyde, nous avons porté notre intérêt sur les réactions que donnent les glycols avec les diisocyanates.

Dans l'étude approfondie de la réaction du dipropenyl-glycol avec le toluylène diisocyanate en présence de 50 % et de 87,4 % de dioxane comme solvant, et aussi sans solvant, la réaction de l'éthylèneglycol et du toluylène diisocyanate, et la réaction de divinylglycol avec le toluylène diisocyanate, nous avons constaté que la constante de vitesse de la réaction au lieu de rester invariable change avec le temps et le degré d'avancement de la polymérisation.

L'étude de la cinétique des réactions énumérées nous permet de dégager quelques règles empiriques que nous avons essayées de mettre sous forme analytique. Mark et Raff (13) ont suggéré que la constante de vitesse de la réaction doit diminuer avec l'augmentation de degré d'avancement de la polymérisation suivant l'équation

$$k = k_0 e^{-\alpha t}$$

La discussion de nos résultats expérimentaux nous mène à la conclusion que la constante varie effectivement avec le

temps, mais que cette variation doit être exprimée par l'équation

$$k_t = k_0 e^{-\beta \sqrt{t}} \quad \text{ou} \quad k_t = k_0 - \beta \sqrt{t}$$

Les nombreuses courbes que nous avons obtenues représentent l'évolution de k suivant les mesures expérimentales et celles qui représentent les valeurs calculées suivant l'équation proposée se recouvrent dans la presque totalité des cas.

Un calcul assez détaillé nous montre, que, à mesure que le degré de polymérisation augmente le nombre de collisions entre les molécules diminue, le nombre des réactions qui se produisent va évoluer dans le même sens. On arrive donc à la conclusion que la constante de vitesse de la réaction étudiée diminue avec le temps.

On constate d'autre part d'après les courbes expérimentales construites pour plusieurs températures différentes que l'énergie d'activation ne varie pas beaucoup avec le degré d'avancement de la polymérisation. Il y a donc un parallélisme entre le nombre des collisions calculées et la constante de vitesse de la réaction étudiée.

L'étude des variations de la viscosité des solutions à mesure que la polymérisation avance nous a aussi permis de constater quelques relations entre la viscosité et le degré d'avancement de la polymérisation d'une part et de la constante de la vitesse d'autre part.

Avec le temps, c'est-à-dire, avec l'augmentation du degré de la polymérisation, la viscosité augmente. Les mesures précises

effectuées pendant les différentes étapes de réaction nous ont permis de préciser cette variation qui peut être exprimée sous la forme

$$\log \eta_{\text{relrel}} = A \sqrt{c} \left[\sqrt{\frac{1+p}{1-p}} - 1 \right]$$

Cette équation empirique est justifiée par de nombreuses courbes expérimentales. Dans tous les cas étudiés lorsque nous traçons la courbe $\log \eta_{\text{relrel}}$ en fonction de $\sqrt{\frac{1+p}{1-p}} - 1$ nous obtenons une droite.

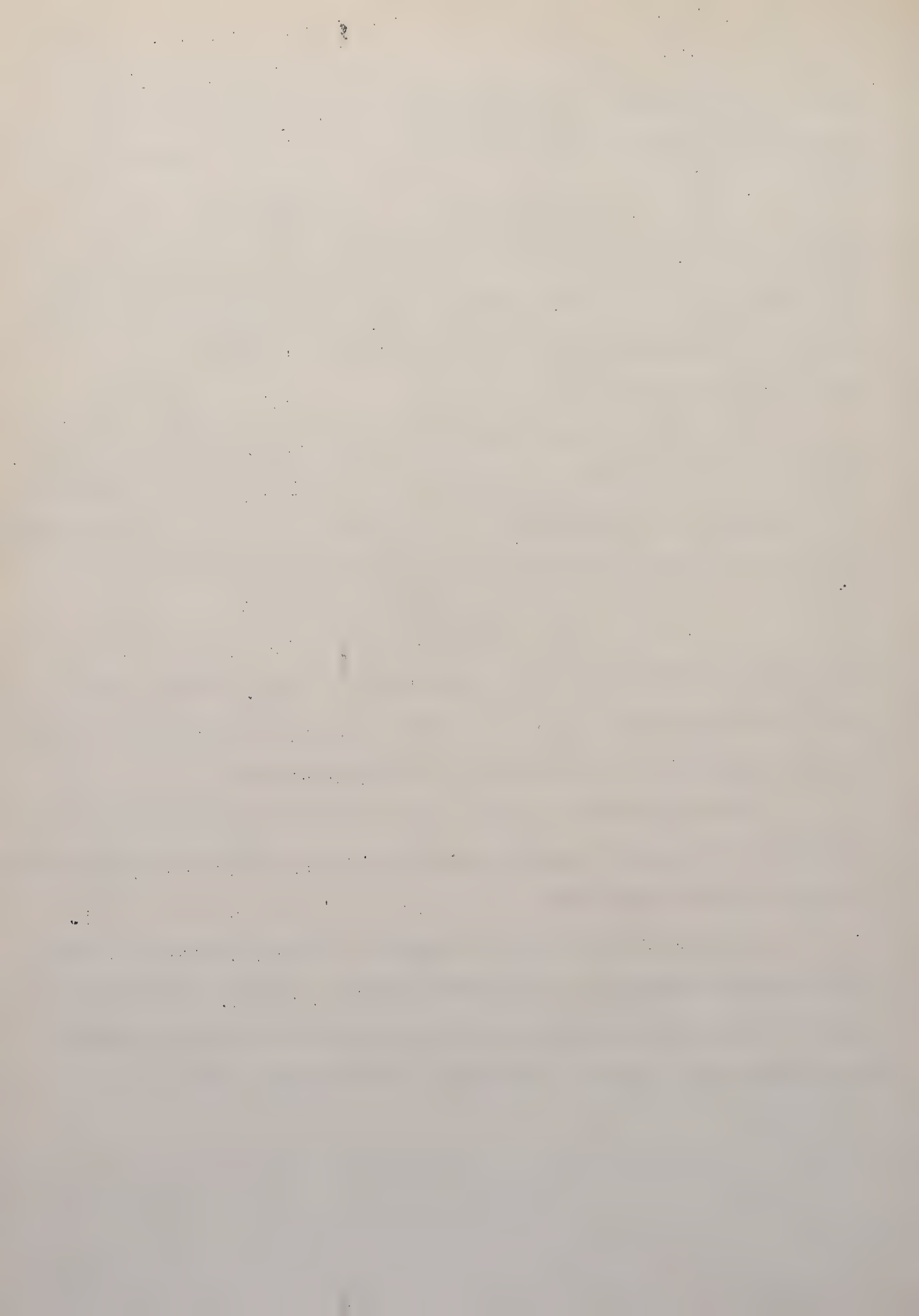
Nous avons encore constaté qu'avec l'augmentation de la viscosité, c'est-à-dire, à mesure que la réaction de polymérisation progresse, la constante de vitesse de cette réaction diminue. Cette variation peut être exprimée par la loi empirique

$$k = \frac{B}{\sqrt{p} \sqrt{\eta_{\text{relrel}}}}$$

Les courbes construites avec les valeurs de k obtenues par le calcul suivant cette équation recouvrent entièrement les courbes de k en fonction de p obtenues expérimentalement.

Cette expression nous donne en outre la possibilité de calculer k à partir de la mesure de la viscosité à un degré donné d'avance de la réaction.

Dans le but de rendre complète l'étude de la cinétique des réactions données, nous avons discuté l'ordre de la réaction. Les calculs nous montrent que les polymérisations envisagées ne peuvent être que des réactions du deuxième ordre.



BIBLIOGRAPHIE

- I - I.G. FARBENINDUSTRIE Akt. Ges. It. Pat.367,704 I/II/I938
- 2 - I.G. FARBENINDUSTRIE Akt. Ges. Fr. Pat.845,917 IO/II/I938
- 3 - OTTO BAYER Ann. Chem. I94I 549-286
- 4 - MARK H. & RAFF R. High Polymeric Reactions, Interscience, New York I94I, p.I43
- 5 - CHARON Ann. de Chim. (7) I7,2I7
- 6 - URION Ann. de Chim. I934, I,p.5
- 7 - J. WIEMANN Thèse Paris, I935
- 8 - GRINER Ann. de Chim. (6) 26,369
- 9 - BALKANSKI Thèse Paris, I954
- IO - SIGGIA S. & HANNA J. GORDON - Ind.Eng.Chem.Anal.20,I084
I948
- II - FLORY P.J. J. Am.Chem.Soc. 6I (I939) 3334
- I2 - FLORY P.J. J. Am.Chem.Soc. 62 (I940) 226I
- I3 - MARK H. & RAFF R. (4) p, I54
- I4 - RABINOWITCH E. and WOOD Trans.Faraday Soc. London 32 (I936)
I38I
- I5 - GUTH E. et SIMHA R. Kolloidzeitchrifte 74 (I936) 266
- I6 - GUTH E. SIMHA R. and GOLD O. Phys.Rev. 53 (I938) 322
- I7 - SUTRA (Mlle) J. Chim.Phys. I946 43,290
- I8 - KEMP A.R. & PETERS H. Ind. Eng. Chem. 33 (I94I) I263
- " " Ind. Eng. Chem. 34 (I942)I097,II92
- I9 - HUGGINS M.L. J. Am.Chem.Soc. 64 (I942) 27I6
- 20 - MARTIN A.F. and HUGGINS M.L. (I9)
- 2I - G. CHAMPETIER Hauts Polymères Synthétiques
Grignard traite de Chimie Organique
Tome XXII.

- K.H. MEYER Natural and Synthetic High Polymers
Interscience Publishers 1942.
- H. MARK and G.S. WHITLEY Collected paper of W.H. Carothers
on Polymerisation.
Interscience Publishers 1940 New York.
- H. MARK, T. ALFREY et R.B. MESROBIAN Etat actuel de la Chimie
et de la Physique de Molécules géantes
Masson & Co, 1950, Paris.
- R.E. BURK & OLIVIER GRUMMIT The Chemistry of Large Molecules
Interscience Publishers 1943, New York
- THE FARADAY SOCIETY The Phenomena of Polymerization and
Condensation (a General Discussion) 1935
London.
- G. CHAMPETIER Les Molécules Géantes et leur appli-
cation. Albin Michel, Paris, 1948
- C.E.H. BAWN The Chemistry of High Polymers
Interscience Publishers Inc. New York
1948
- H. MARK and R. RAFF High Polymeric Reactions, Their Theo-
ry and Practice. Interscience Pub. Inc.
New York 1941.
- R. BAWLING BARNES et ALS. Infrared Spectroscopy.
Reinhold Publishing Corp. New York
1944.
- H.M. RANDALL et ALS Infrared Determination of organic Struc-
tures. D. Van Nostrand Co Inc. New-York
1949
- H. MARK & A.V. TOBOLSKY Physical Chem. of High Polymeric Syst.
Interscience Pub. Inc. 1948 New York.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

VISCOSITÉ

Vu et approuvé :

Paris, le 27 Février 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERÈS

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

